

Grado Universitario en Ingeniería en Tecnologías
Industriales
2017-2018

Trabajo Fin de Grado

“Caracterización de superconductores de alta temperatura crítica”

José Antonio Butenegro García

Tutores

Dr. Alejandro Várez Álvarez

Sara Almudena López Paz

Irene Herrero Ansorregui

Leganés, 2018

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a todos aquellos que han formado parte de este proyecto y me han apoyado durante tantos meses de investigación y años de estudio. Este trabajo supone poner un broche de oro a una etapa tan completa como enriquecedora de mi vida.

En primer lugar, doy las gracias por la confianza depositada y el apoyo recibido al Dr. Alejandro Várez, tutor de este proyecto, y a las codirectoras Sara A. López e Irene Herrero, para quien no tengo más que afecto y buenas palabras. Sólo espero que esta experiencia haya sido tan positiva para ellos como ha sido para mí.

A los profesores y compañeros del Dpto. de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ing. Química y, en especial, a Miguel Ángel, a Asun y a Fran, por los conceptos aprendidos que me han permitido elaborar este trabajo con verdadera pasión. Pero también a Carmen, Eric, Guillermo, Amaya, Andrea, María y otros muchos que habéis hecho mi paso por los laboratorios mucho más sencillo y agradable.

A mis amigos, a los que llevo conmigo para toda la vida. A Sergio, Nerea, Marco, Aitor, Noelia, Ana, César, Paco y tantos otros. Gracias por los momentos, las risas, las tardes juntos y el apoyo sin importar la hora o el día.

Y, por último, a las personas más importantes de mi vida, aquellas con quien he superado los mayores desafíos, pero también con quien celebro cada triunfo.

A María Cristina, mi madre, ejemplo de sacrificio, valentía y tesón. A José Antonio, mi padre, el mejor mentor que podría tener, valor y saber hacer hechos persona. Guiadme siempre como habéis hecho hasta ahora.

A Carlos Javier, hermano y amigo, que la Fuerza te acompañe.

A María, mi compañera de viaje y mejor amiga, por muchos años más disfrutando la vida a tu lado.

Gracias a todos,

En Leganés, a 18 de junio de 2018,

José Antonio Butenegro García

A mis padres

RESUMEN

La superconductividad es un fenómeno que abarca desde efectos cuánticos a escala macroscópica hasta aplicaciones tecnológicas en campos tan diversos como la medicina, el transporte o la generación de energía. Dadas las posibilidades únicas de los materiales superconductores, pero también las fuertes limitaciones de estos, tanto en cuanto a su temperatura de operación como a su procesado, es necesario investigar en ellos para mejorar ambas condiciones.

Partiendo de un compuesto derivado del superconductor de alta temperatura por excelencia, el YBaCuO, el dopaje por huecos del superconductor puede realizarse por diversos métodos de oxidación, entre los que se incluye la oxidación por vía electroquímica. Desde el punto de vista de la microestructura del material, se requiere una alta porosidad abierta para así maximizar el contacto electroquímico.

En este proyecto se ha trabajado en la generación de un grado de porosidad óptimo empleando para ello varias composiciones de dos agentes formadores de poro: harina y grafito.

Mediante la caracterización de propiedades fisicoquímicas, mecánicas y magnéticas, se pretende establecer un correcto procesado del material, que resulte en una mejora de las propiedades tras la oxidación electroquímica.

ABSTRACT

Superconductivity is a phenomenon that ranges from quantum effects on a macroscopic scale to technological applications in fields as diverse as medicine, transport or power generation. Given the unique possibilities of superconductive materials, but also their strong limitations in terms of both operating temperature and processing, research is needed to improve both conditions.

Starting from a compound derived from the high temperature superconductor par excellence, YBaCuO, hole doping in the superconductor can be carried out by various oxidation methods, including electrochemical oxidation. From the point of view of the microstructure of the material, a high open porosity is required to maximize electrochemical contact.

In this project we have worked on the generation of an optimum degree of porosity using various compositions of two pore-forming agents: flour and graphite.

By means of the characterization of physicochemical, mechanical and magnetic properties, it is intended to establish a correct processing of the material, which results in an improvement of the properties after the electrochemical oxidation.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

1. INTRODUCCIÓN.....	15
1.1. Superconductividad	15
1.2. Cupratos superconductores y fases M-1212	16
1.3. Oxidación electroquímica de materiales superconductores	19
1.4. Superconductores. Análisis socioeconómico.....	20
2. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS	23
3. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	25
3.1. Preparación de los compactos.....	25
3.2. Determinación de la temperatura de sinterización.....	26
3.3. Técnicas de caracterización	27
3.3.1. Difracción de rayos X.....	27
3.3.2. Microscopía electrónica de barrido	28
3.3.3. Microdureza.....	29
3.3.4. Densidad	29
3.3.4.1. Picnometría de helio	30
3.3.4.2. Densidad por Arquímedes	31
3.3.5. Caracterización magnética.....	32
4. RESULTADOS	35
4.1. Muestras sin formador de poro	35
4.1.1. Caracterización previa de muestras sin agente formador de poros	35
4.1.2. Curvas de sinterización.....	35
4.1.3. Difracción de rayos X.....	37
4.1.4. Microscopía electrónica de barrido	39
4.1.4.1. Superficie vista mediante y BSE de las muestras sinterizadas a diferentes temperaturas.....	40
4.1.4.2. Sección transversal vista mediante SE y BSE de las muestras sinterizadas a diferentes temperaturas	42
4.2. Muestras con agente formador de poros	45
4.2.1. Caracterización previa de muestras con harina	45
4.2.2. Caracterización previa de muestras con grafito.....	46
4.3. Densidad	47
4.4. Microscopía electrónica de barrido.....	51
4.4.1.1. Superficie a 250 aumentos con harina.....	51

4.4.1.2.	Sección transversal a 250 aumentos con harina	52
4.4.1.3.	Superficie a 2000 aumentos con harina.....	53
4.4.1.4.	Sección transversal a 2000 aumentos con harina	54
4.4.1.5.	Superficie a 250 aumentos con grafito	55
4.4.1.6.	Sección transversal a 250 aumentos con grafito	56
4.4.1.7.	Superficie a 2000 aumentos con grafito	57
4.4.1.8.	Sección transversal a 2000 aumentos con grafito	58
4.5.	Microdureza	58
4.6.	Oxidación electroquímica	60
4.6.1.	Parámetros electroquímicos. Determinación del potencial de oxidación. 60	
4.6.2.	Microscopía electrónica de barrido	61
4.6.2.1.	Grafito 1% y 5%	61
4.6.2.2.	Harina 4% y 12%	63
4.6.3.	Comportamiento magnético	65
5.	PLANIFICACIÓN Y PRESUPUESTO	67
5.1.	Planificación del proyecto. Diagrama de Gantt asociado	67
5.2.	Presupuesto del proyecto	67
6.	CONCLUSIONES.....	69
7.	LÍNEAS FUTURAS.....	71
ANEXO A	73
BIBLIOGRAFÍA	75

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1. Desarrollo de la temperatura crítica T_c en superconductores [10]	17
Fig. 2. Representación de la estructura del $YBa_2Cu_3O_7$	18
Fig. 3. Celda electroquímica típica.....	20
Fig. 4. Etapas de la sinterización.....	26
Fig. 5. Ciclo térmico aplicado a las muestras.....	27
Fig. 6. Densidad de las muestras sin poro en función de la temperatura de sinterización	36
Fig. 7. Difractogramas de rayos X de las muestras sinterizadas de $YSr_2Fe_{0,5}Cu_{2,5}O_7$ tras su sinterización a diferentes temperaturas	38
Fig. 8. Ajuste de perfil de la muestra sinterizada a 1025°C	38
Fig. 9. Micrografías de superficie obtenidas mediante SE de las muestras sinterizadas a: a) 925°C; b) 975°C; c) 1025°C; d) 1050°C; e) 1075°C	40
Fig. 10. Micrografías de superficie obtenidas mediante BSE de las muestras sinterizadas a: a) 925°C; b) 975°C; c) 1025°C; d) 1050°C; e) 1075°C	41
Fig. 11. Micrografías de sección transversal obtenidas mediante SE de las muestras sinterizadas a: a) 925°C; b) 975°C; c) 1025°C; d) 1050°C; e) 1075°C	42
Fig. 12. Micrografías de sección transversal obtenidas mediante BSE de las muestras sinterizadas a: a) 925°C; b) 975°C; c) 1025°C; d) 1050°C; e) 1075°C	43
Fig. 13. Evolución de la densidad geométrica tras el sinterizado en función de la harina añadida.....	46
Fig. 14. Evolución de la densidad tras el sinterizado en función del grafito añadido....	47
Fig. 15. Densidades relativas obtenidas mediante picnometría de helio y por Arquímedes.....	49
Fig. 16. Porosidad de las muestras que contienen harina.....	50
Fig. 17. Porosidad de las muestras que contienen grafito	50
Fig. 18. Superficie vista mediante SE a 250 aumentos, con contenido en harina de: a) 2%, b) 4%, c) 6%, d) 12%	51
Fig. 19. Sección transversal vista mediante SE a 250 aumentos, con contenido en harina de: a) 2%, b) 4%, c) 6%, d) 12%	52
Fig. 20. Superficie vista mediante SE a 2000 aumentos, con contenido en harina de: a) 2%, b) 4%, c) 6%, d) 12%	53
Fig. 21. Sección transversal vista mediante SE a 2000 aumentos, con contenido en harina de: a) 2%, b) 4%, c) 6%, d) 12%	54
Fig. 22. Superficie vista mediante SE a 250 aumentos, con contenido en grafito de: a) 1%, b) 3%, c) 5%.....	55
Fig. 23. Sección transversal vista mediante SE a 250 aumentos, con contenido en grafito de: a) 1%. b) 3%. c) 5%	56

Fig. 24. Superficie vista mediante SE a 2000 aumentos, con contenido en grafito de: a) 1%. b) 3%. c) 5%	57
Fig. 25. Sección transversal vista mediante SE a 2000 aumentos, con contenido en grafito de: a) 1%. b) 3%. c) 5%	58
Fig. 26. Dureza media en función de la cantidad de harina añadida	59
Fig. 27. Dureza media en función de la cantidad de grafito añadido	59
Fig. 28. Gráfica de ciclovoltamperometría obtenida para el material precursor	60
Fig. 29. Micrografías (SE) tras electroquímica para 1% de grafito de: a) superficie x250, b) superficie x2000, c) sección transversal x250, d) sección transversal x2000	61
Fig. 30. Micrografías (SE) tras electroquímica para 5% de grafito de: a) superficie x250, b) superficie x2000, c) sección transversal x250, d) sección transversal x2000	62
Fig. 31. Micrografías (SE) tras electroquímica para 4% de harina de: a) superficie x250, b) superficie x2000, c) sección transversal x250, d) sección transversal x2000	63
Fig. 32. Micrografías (SE) tras electroquímica para 12% de harina de: a) superficie x250, b) superficie x2000, c) sección transversal x250, d) sección transversal x2000	64
Fig. 33. Susceptibilidad magnética en función de la temperatura bajo un campo de 20 Oe para la muestra sin poro y las que contienen 1% y 5% de grafito	65
Fig. 34. Susceptibilidad magnética en función de la temperatura bajo un campo de 20 Oe para la muestra sin poro y las que contienen 4% y 12% de harina	65
Fig. 35. Diagrama de Gantt	67

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Caracterización previa de propiedades de muestras sin poro	35
Tabla 2. Propiedades de muestras sin poro tras la sinterización.....	35
Tabla 3. Contracción de las muestras sin poro en función de la temperatura	37
Tabla 4. Caracterización previa de propiedades de muestras con harina	45
Tabla 5. Propiedades de muestras con harina tras la sinterización.....	45
Tabla 6. Caracterización previa de propiedades de muestras con grafito.....	46
Tabla 7. Propiedades de muestras con grafito tras la sinterización	47
Tabla 8. Densidades y densidades relativas de las muestras que contienen harina.....	48
Tabla 9. Porosidad de las muestras que contienen harina	48
Tabla 10. Densidades y densidades relativas de las muestras que contienen grafito	48
Tabla 11. Porosidad de las muestras que contienen grafito.....	49
Tabla 12. Condiciones de medida en el ensayo de microdureza	59
Tabla 13. Coste horario del personal involucrado en el proyecto	67
Tabla 14. Presupuesto estimado del proyecto	68
Tabla 15. Análisis de EDS de la muestra sinterizada a 1075°C	73

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Superconductividad

Es posible hablar de dos fechas clave en cuanto a superconductividad: el descubrimiento de la superconductividad en 1911 y la aparición de los conocidos como superconductores de alta temperatura en 1986.

En 1911, H. Kamerlingh Onnes descubrió, mientras estudiaba el comportamiento eléctrico a baja temperatura del mercurio, la existencia de una temperatura, denominada temperatura crítica, por debajo de la cual un material transita al estado superconductor. En “The disappearance of the resistance of mercury” y varias comunicaciones posteriores, dio a conocer que a 4.2 K (-269°C), en unas centésimas de grado, la resistencia del mercurio cae a un valor menor a una millonésima de su valor original [1].

Kamerlingh Onnes demostró, además, en 1913, la existencia de un valor de campo magnético, denominado campo magnético crítico, que hacía transitar al superconductor hacia el estado de conducción normal. Tres años más tarde, en 1916, Gilsbee descubrió que existe un valor de densidad de corriente eléctrica crítica que marca el límite entre los estados superconductor y de conducción normal.

El efecto Meissner fue descubierto por Meissner y Ochsenfeld en 1933, probando que para valores suficientemente débiles de campo magnético y siempre por debajo de la temperatura crítica, los superconductores son diamagnéticos perfectos. A través del efecto Meissner es posible estimar la fracción superconductora del material, mediante medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura [2].

Los primeros modelos teóricos surgidos son formulados por London (densidad de electrones superconductores, 1935) y por Ginzburg y Landau (teoría fenomenológica de la superconductividad, 1950) [3]. En 1957, Cooper, Bardeen y Schrieffer formulan la teoría microscópica de la superconductividad, llamada teoría BCS por las iniciales de sus autores, que les valió el Premio Nobel de Física en 1972 [4]. Aun con esta teoría, gran parte de los superconductores siguen sin poder ser explicados de forma satisfactoria [5].

El efecto Josephson fue enunciado teóricamente por Josephson (1962) y comprobado por Shapiro (1963) y por Anderson y Rowell (1963) de forma prácticamente simultánea [6].

Desde un punto vista fenomenológico, la superconductividad puede definirse como un fenómeno de origen cuántico caracterizado por tres propiedades típicas que tienen lugar por debajo de una temperatura determinada, denominada temperatura crítica:

- Conducción sin resistencia eléctrica.
- Efecto Meissner: repulsión del campo magnético para campos suficientemente débiles, lo que es asimilable en algunos casos al diamagnetismo perfecto.

- Efecto Josephson, consistente en una conducción eléctrica espontánea debida a pares de Cooper (electrones apareados debido al efecto de la red cristalina) que se produce a través de una barrera no conductora que separa dos superconductores, sin que exista una diferencia de potencial a ambos lados de la barrera.

Desde 1911, la investigación en materiales superconductores se había centrado en metales y aleaciones metálicas de prácticamente todos los elementos, culminando con el descubrimiento del Nb₃Ge (Gavaler, 1973), con una temperatura crítica de 23.2 K [7]. En 1986, J. G. Bednorz y K. A. Müller publican el artículo “Possible high T_c superconductivity in the Ba–La–Cu–O system”, en el que se puede leer que la superconductividad en estos compuestos tiene lugar a temperaturas cercanas a los 30 K [8]. A partir de estos materiales se desarrolla toda una familia denominada superconductores de alta temperatura y una nueva línea de investigación centrada en el diseño de materiales cerámicos superconductores [9].

Al descubrirse estos óxidos superconductores, la investigación pasó a centrarse en los cupratos.

1.2. Cupratos superconductores y fases M-1212

Los cupratos son una familia de materiales cuya característica común es la presencia de planos Cu – O₂. La diferencia entre los miembros de la familia de los cupratos radica en la reserva de carga, de composición variable. A través de la adición de O₂ en la reserva de carga mediante oxidación, es posible modificar la temperatura crítica de los compuestos. En la **Fig. 1**, los triángulos morados representan a los cupratos.

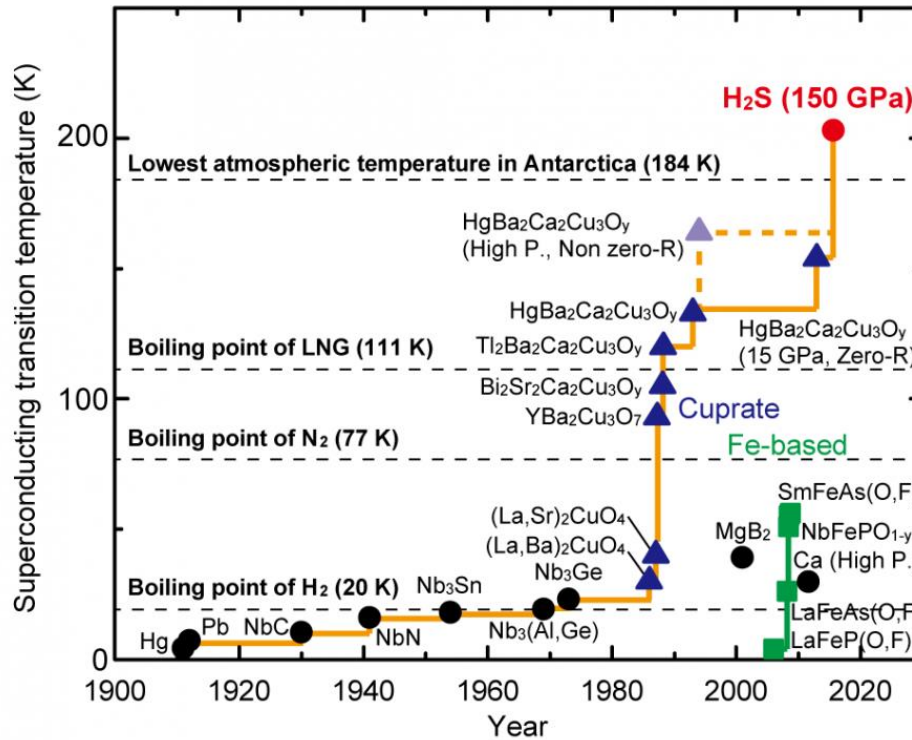


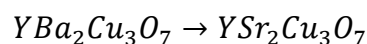
Fig. 1. Desarrollo de la temperatura crítica T_c en superconductores [10]

La estructura típica de un cuprato como el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, conocido como “Ybacuo”, “YBCO” o “123”, deriva de la perovskita. Los cupratos son, en general, no estequiométricos en cuanto al oxígeno, lo que afecta a sus propiedades superconductoras y en concreto a la T_c .

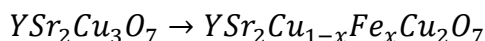
En 1987, Chu y Wu consiguieron por primera vez superconductividad en este material a 90 K, por encima de la temperatura de ebullición del nitrógeno [10]. Este primer descubrimiento correspondió a una fase mixta, por lo que fue necesario esperar apenas una semana hasta que B. Cava aislase la fase superconductora de entre las dos, al menos, que habían localizado Chu y Wu. Poco tiempo después consiguió determinarse la estructura cristalina del compuesto, que puede describirse como una triple perovskita deficiente en oxígeno, resultando en planos CuO_2 – los que conforman la base de las pirámides cuadradas – separados por bloques tipo perovskita.

Partiendo de la estructura del Ybacuo, es posible obtener una serie de compuestos mediante la sustitución del átomo de ytrio por casi cualquier tierra rara, de los átomos de bario por el resto de alcalinotérreos y de una fracción de los átomos de cobre por otros metales de transición como hierro y zinc, entre muchos otros [12].

Para obtener el superconductor de alta temperatura empleado en el presente trabajo, se parte del compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ y se sustituyen en primer lugar los dos átomos de bario por dos átomos de estroncio:



A partir de este compuesto, se sustituye una fracción de cobre por hierro, modificándose el compuesto como sigue:



En cuanto a la nomenclatura de estos compuestos, toman el nombre del metal por el que se sustituye parcialmente el cobre, seguido de los subíndices que acompañan a cada elemento, asumiendo en cualquier caso $x=1$. De esta forma, el compuesto arriba tomado puede representarse como Fe-1212, haciendo los unos referencia al ytrio y al hierro, y los doses al estroncio y al cobre.

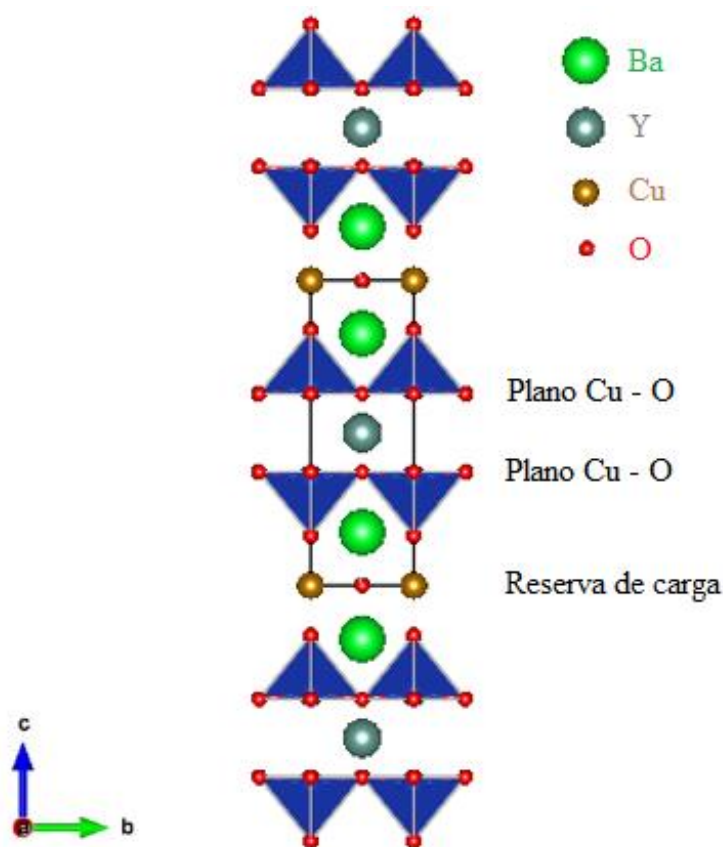


Fig. 2. Representación de la estructura del YBa₂Cu₃O₇

En la **Fig. 2** se muestra la distribución de elementos que forman la estructura de los cupratos, así como las zonas características del material. En los planos de superconducción, localizados entre las bases de las pirámides de Cu – O, se produce el movimiento de los pares de Cooper, que da lugar a la superconductividad. En cuanto al papel que juega la reserva de carga, se debe tener en cuenta que para que este material sea superconductor, se debe producir un dopaje por huecos, que se logra mediante oxidación (incorporación de oxígeno “extra”) [13]. Esta adición de O₂ se puede conseguir a través de diversos métodos tales como: oxidación en disoluciones químicas oxidantes, oxidación en corriente de oxígeno a temperaturas moderadas, oxidación a alta presión u oxidación electroquímica.

1.3. Oxidación electroquímica de materiales superconductores

Siguiendo la evolución de los cupratos, parece haberse alcanzado un máximo en cuanto a la mejora de las propiedades superconductoras en términos de la temperatura crítica, por lo que la investigación se centra en optimizar el procesado, en lugar de nuevas composiciones. El objetivo es formar películas delgadas, cables...

La oxidación electroquímica es una alternativa a la oxidación a alta temperatura que se enmarca en la llamada *química verde*, entre cuyos propósitos está evitar los residuos o minimizar el gasto energético, reduciendo así las emisiones de compuestos tóxicos o nocivos.

El proceso de oxidación electroquímica se lleva a cabo en una celda electroquímica, cuyo electrolito es KOH 1M, que está compuesta por tres electrodos:

- Un electrodo de trabajo, que actúa como ánodo, en el cual se coloca el superconductor a oxidar en forma de pastilla sinterizada, parcialmente sumergido en el electrolito básico.
- Un electrodo auxiliar, que actúa como cátodo. Este electrodo es de platino y tiene un área de 5 cm² (5 cm x 1 cm), de forma que siendo el área del cátodo mayor que el área de ánodo, el proceso de oxidación es más favorable.
- Un electrodo de referencia, compuesto por HgO/Hg. Este electrodo está calibrado y permite garantizar que las condiciones impuestas para la oxidación electroquímica se dan en todo momento. Aunque se trata de un electrodo poco usual es el único que permite trabajar en medio acuoso básico.

En la **Fig. 3** se muestra una celda electroquímica típica, compuesta por el ánodo (electrodo de trabajo, W), el cátodo (electrodo auxiliar, C), y el electrodo de referencia (R). Adicionalmente, se puede incorporar un medidor de pH. Los electrodos auxiliar y de trabajo están conectados a una fuente de alimentación que genera el potencial de necesario para la oxidación. La muestra, colocada en el electrodo de trabajo, se encuentra sumergida parcialmente en el electrolito.

Durante el proceso de oxidación electroquímica, se aplica un potencial constante entre los electrodos de trabajo y auxiliar (ánodo y cátodo, respectivamente). El electrodo de referencia controla que el potencial aplicado es correcto. Para determinar el potencial al que se va a oxidar la muestra, el material es caracterizado mediante el ensayo de ciclovoltamperometría [14].

Dado que la oxidación electroquímica es un proceso de interfase, es necesario el contacto entre electrolito y electrodo. De la necesidad del contacto surge la idea de aumentar la porosidad de los materiales.

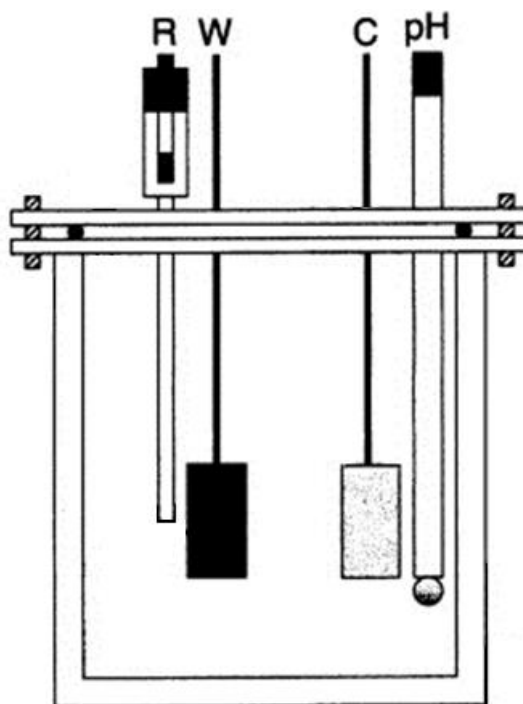


Fig. 3. Celda electroquímica típica

1.4. Superconductores. Análisis socioeconómico

Dentro de la familia de los cupratos superconductores, la posibilidad de aumentar la T_c por medio de nuevas composiciones no parece una opción prometedora. Así, el aspecto más relevante en la actualidad en el estudio de esta familia es aumentar la aplicabilidad de los materiales ya conocidos a través de un procesado óptimo de los mismos.

Las aplicaciones tecnológicas de los superconductores pueden encontrarse en numerosos campos, tales como la medicina, las comunicaciones, el transporte, la generación y transporte de energía o los aceleradores de partículas [15] [16].

Si bien es posible clasificar el uso de superconductores por aquellos campos en los que se usan superconductores de alta o baja temperatura, haciendo referencia a su temperatura crítica, también lo es clasificar estas aplicaciones según el aspecto fundamental que le da su razón de ser. Así, se pueden encontrar dispositivos y equipos basados, por ejemplo, en efecto Josephson, efecto túnel, cuantización del campo magnético o conducción de resistencia eléctrica.

En el campo de la electrónica, es posible construir una microelectrónica superconductora más rápida y pequeña que la basada en semiconductores, con el inconveniente del coste. Dentro de este campo, los superconductores pueden emplearse en la detección de señales en el infrarrojo y en el rango visible, en amplificadores paramétricos (no modifican su frecuencia al amplificar una señal), en conmutadores excepcionalmente rápidos, capaces de llevar a cabo el paso de voltaje cero a voltaje finito en pocos picosegundos o, por último, en memorias para computadores [17].

En investigación, la espectroscopía de resonancia magnética nuclear permite la determinación estructural de elementos y moléculas. Gracias a esta técnica, recientemente expandida al campo de la bioquímica, es posible determinar la estructura en disolución de biopolímeros o ácidos nucleicos [18].

Unos dispositivos de especial interés son los dispositivos superconductores de interferencia cuántica, SQUID. Estos dispositivos están basados en el efecto Josephson y permiten medir campos magnéticos muy débiles [19]. Esto permite, en el campo del tratamiento de la imagen en medicina, el uso de técnicas como la magnetoencefalografía (MEG) o la resonancia magnética nuclear (NMR), que permiten la detección y el diagnóstico de enfermedades mediante la toma de imágenes de regiones del cuerpo, siendo una técnica ampliamente utilizada que supone un riesgo casi nulo para el paciente [20]. Adicionalmente, los SQUID pueden ser empleados en la predicción de terremotos o en prospecciones petrolíferas.

Para producir campos magnéticos intensos con un material no superconductor, no se permiten densidades de corriente elevadas, ya que llevarían a pérdidas por efecto Joule excesivas y a problemas de refrigeración. Si se emplean electroimanes para generar el campo, la fuente de alimentación plantea el problema de sostener un gasto de energía elevado. Si por el contrario se emplea un solenoide superconductor, es posible generar campos magnéticos muy intensos con un coste mínimo, estando limitado el valor máximo de campo magnético por la densidad de corriente que el material es capaz de soportar antes de transitar al estado de conducción normal, es decir, su corriente crítica. Gracias a esto, los superconductores pueden ser también empleados para almacenar energía [21].

En el campo del transporte, el uso de los superconductores se encuentra en una fase aún muy temprana. Su uso actual se limita al tren japonés *Maglev*, en el cual los superconductores crean campos magnéticos para levitar sobre las vías. En Brasil existe un proyecto de tren urbano que pretende emplear la levitación magnética superconductora. Los transportes que emplean superconductores para levitar, aunque aún con un coste elevado, permiten alcanzar velocidades muy elevadas debido a la ausencia de rozamiento con las vías. Por otro lado, se plantea la posibilidad de construir motores superconductores, de menor tamaño y peso, de los que se han construido prototipos para navegación marítima (American Superconductors) y automóviles (Sumitomo), que podrían tener un gran impacto para el transporte, reduciendo el consumo y las emisiones [22].

La producción y el transporte de energía son dos de los grandes retos de las sociedades modernas, con demandas crecientes. Para la producción de energía en generadores que transforman energía mecánica en energía eléctrica, los materiales superconductores ofrecen menor peso y mayor eficiencia, al disminuir las pérdidas mecánicas [23]. Adicionalmente, el uso de materiales superconductores reduce la dependencia de tierras raras que lleva asociada el empleo de imanes convencionales. Para poder transportar energía utilizando materiales superconductores, con la ventaja de reducir a cero las pérdidas por resistencia que tienen las líneas de transporte actuales y permitir potencias

mayores con el mismo voltaje, aún se debe investigar en el procesado de estos materiales, de forma que se alcancen dos objetivos: posibilidad de obtener el material superconductor en forma de cables y reducir el elevado coste, tanto de obtención como de operación y de mantenimiento.

La empresa Thyssen-Krupp desarrolla un prototipo de ascensor que utiliza la misma tecnología que los trenes *Maglev*, que permite que la cabina se desplace en el eje vertical y rote un ángulo relativamente amplio con una masa superior a 1000 kg y una velocidad durante el ascenso de 5 m/s. Dado que desde el año 2000 se han triplicado las construcciones de más de 200 metros, este diseño permite mayor libertad en el diseño, al poder abandonar las preocupaciones relacionadas con la altura del eje del ascensor y el alineamiento vertical. Además, este sistema reduce sustancialmente el peso mediante la eliminación de contrapesos y sistemas de cables, combinado con una cabina que incorpora materiales compuestos. Gracias a esto, la capacidad del ascensor es mayor, por lo que se reduce la huella ecológica hasta en un 50%, pudiendo reducirse además el tamaño y área externa de construcciones y el consumo energético del conjunto [24] [25].

El detector ATLAS, ubicado en el Gran Colisionador de Hadrones, LHC, del CERN, está formado por ocho toroides superconductores y se espera que detecte nuevas partículas muy masivas que lleven al desarrollo de nuevas teorías físicas [26].

Para alcanzar estas y otras aplicaciones, es necesario llevar a cabo un esfuerzo en investigación hacia el procesado de superconductores por láser, en películas delgadas o en cables, entre otros.

2. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

Debido a las limitaciones referentes a temperatura crítica, pero principalmente al procesado de superconductores, existe la necesidad de mejorar el procesado, de forma que la aplicabilidad se extienda tanto en número de aplicaciones potenciales como en el volumen de estas.

Por ello, el objetivo de este proyecto consiste en aumentar la porosidad de un compuesto derivado del YBaCuO para su posterior oxidación electroquímica, para estudiar su eventual superconductividad.

Para ello, en este trabajo se busca:

- Determinar la temperatura óptima de sinterización.
- Estudiar el efecto del agente formador de poros en la microestructura y, en consecuencia, en sus propiedades fisicoquímicas y mecánicas.
- Maximizar la porosidad abierta frente a la porosidad total.
- Comprobar el efecto de la porosidad en la eficiencia de la oxidación por vía electroquímica.
- Seleccionar el agente formador de poros óptimo y la cantidad óptima de este, en base a los resultados obtenidos.

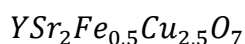
3. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. Preparación de los compactos

La síntesis del compuesto fue llevada a cabo en el Dpto. de Química Inorgánica de la Universidad Complutense de Madrid. Para la preparación de los compuestos, se utilizó el método cerámico, consistente en la preparación de muestras a partir de reactivos iniciales, aglutinantes y cargas, que una vez conformadas en forma de pastilla, son sinterizadas [12].

En primer lugar, se han elaborado una serie de muestras en forma de pastillas para el estudio de su densificación a diferentes temperaturas de sinterización. El objetivo es seleccionar la temperatura más apropiada de sinterización para la siguiente serie de muestras, a las que se ha añadido un agente formador de poro en proporciones determinadas para su caracterización posterior.

Dado que el material precursor con el que se ha trabajado ya venía preparado, no fue necesario realizar el cálculo estequiométrico para formar el compuesto. La fórmula del compuesto es la siguiente:



El proceso de preparación se inicia con el proceso de mezcla, añadiendo al precursor un 6% en peso de aglutinante polimérico. Este aglutinante es disuelto en acetona mediante agitación, durante 15 minutos a 540-720 rpm. En el caso de las muestras que incorporan agente formador de poro, se añaden la harina o el grafito al mortero. Tras la evaporación de la acetona, se procede a la molienda del material durante no menos de 10 minutos, lo cual tiene dos objetivos:

- Primero, reducir el tamaño de grano del material. Con ello se aumenta la superficie de contacto entre partículas y se mejora la difusión, lo que permite que la sinterización sea más efectiva.
- Segundo, obtener una mezcla homogénea, garantizando que no existen gradientes de concentración o inhomogeneidades en las muestras.

Tras la mezcla, se lleva a cabo una compactación en prensa uniaxial, que tiene como finalidad reducir aún más las distancias entre partículas y favorecer la difusión de reactivos, así como aumentar la densidad de las muestras. El material se introduce en el molde y es compactado mediante una presión de compactación de 3 atm, pasando por tres estados: uno de deformación elástica, uno de deformación plástica y otro de unión en frío de las partículas. Finalmente, la pastilla conformada se expulsa del molde.

Por último, las muestras son sometidas a un ciclo térmico de sinterización.

3.2. Determinación de la temperatura de sinterización

La sinterización en fase sólida es un proceso que busca consolidar un polvo cerámico para incrementar la resistencia de la pieza creando enlaces fuertes entre las partículas mediante un ciclo térmico que eleva la temperatura por encima de la temperatura de síntesis, pero por debajo de la temperatura de fusión [27]. La sinterización consta de 3 estados, como puede verse en la **Fig. 4**:

- Inicial, consta de una meseta a menor temperatura en la que comienzan a formarse cuellos entre partículas y se reordenan estas, con poco cambio en la porosidad.
- Intermedio, en el que continúa el crecimiento de cuellos y disminuye la porosidad. En la curva comprende los puntos de la curva de densificación entre las mesetas inferior y superior, en el entorno del punto de inflexión de la curva.
- Final, en el que se produce crecimiento de grano y la porosidad se reduce poco, correspondiendo en la gráfica a la meseta situada a mayor temperatura.

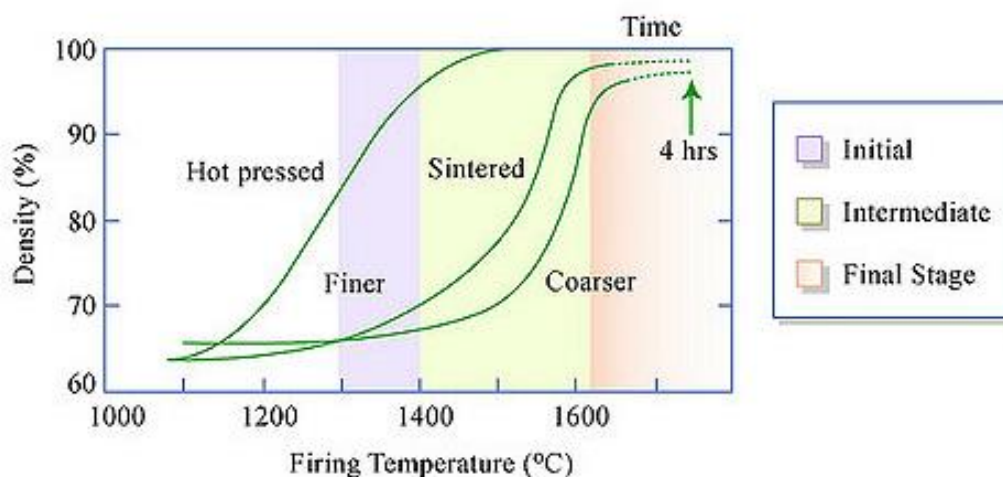


Fig. 4. Etapas de la sinterización

Para el material en cuestión, la temperatura de síntesis se sitúa en torno a los 1000°C. La sinterización es dependiente del tiempo de mantenimiento a la temperatura de sinterización. En este trabajo se ha decidido que el tiempo de mantenimiento sea de 48 horas.

Las temperaturas elegidas fueron 925°C, 975°C, 1025°C, 1050°C y 1075°C. Los ciclos térmicos seguidos para todas las muestras constan de 3 rampas y 2 mesetas (**Fig. 5**), y toman la forma siguiente:

- Primera rampa, de subida leve, desde temperatura ambiente hasta 180°C, con pendiente de 1°C/min.
- Primera meseta, a 180°C, con tiempo de mantenimiento de 2 horas (120 minutos), durante la cual se elimina el aglutinante.
- Segunda rampa, de subida leve, desde 180°C hasta la temperatura de sinterización, con pendiente 2°C/min.

- Segunda meseta, a temperatura de sinterización 48 horas (2880 min), durante la cual tiene lugar la sinterización, densificando el material.
- Tercera rampa, de bajada más rápida, desde la temperatura de sinterización hasta temperatura ambiente, con pendiente $-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, que tiene como objetivo un enfriamiento controlado de la muestra sinterizada.

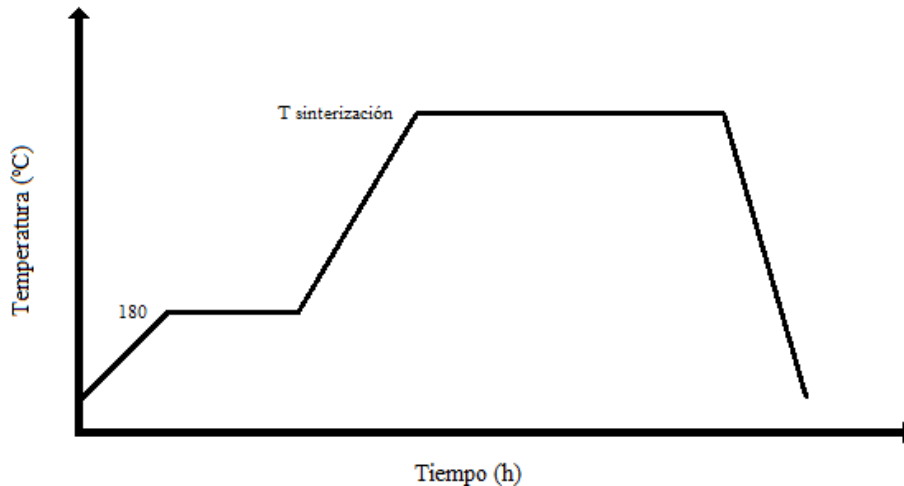


Fig. 5. Ciclo térmico aplicado a las muestras

3.3. Técnicas de caracterización

3.3.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una herramienta valiosa que sirve para realizar un análisis cuantitativo y cualitativo de las fases cristalinas de materiales sólidos. Esta técnica permite determinar si existe un patrón de ordenamiento en los sólidos. Si esto ocurre, la difracción de rayos X permite además conocer el tipo de orden que siguen los átomos en la microestructura.

La celda o celdilla unidad es la unidad de repetición más pequeña que, repetida mediante traslación en las tres dimensiones del espacio, permite reproducir todo el cristal. La simetría de las distintas configuraciones posibles de la celdilla unidad se caracteriza mediante las redes de Bravais, que derivan de siete sistemas cristalinos, distinguiéndose catorce redes de Bravais diferentes en las que es posible encajar todas las estructuras cristalinas conocidas. Estas siete configuraciones cristalinas son: cúbica, hexagonal, tetragonal, ortorrómbica, romboédrica o trigonal, monoclinica y triclínica.

Los parámetros de red y la distribución atómica, ángulos y distancias de enlace, pueden ser determinados a través del refinamiento del diagrama de difracción de rayos X, siguiendo el método Rietveld [28]. Además, a través de este estudio de la estructura cristalina es posible extraer información que permite determinar algunas características importantes de los materiales, tales como la densidad o determinadas propiedades mecánicas y térmicas.

Para la preparación de la muestra para el ensayo, se toma un fragmento de la pastilla sinterizada y se muele en un mortero de ágata durante no menos de 10 minutos. Después, el polvo se suspende con una pequeña cantidad de acetona y se deposita sobre una placa de vidrio, formando una capa delgada, homogénea y plana, para que el ángulo de incidencia de los rayos X sea constante.

En este trabajo, se emplea la difracción de rayos X para comprobar tanto la formación inicial de la fase Fe-1212 esperada como la estabilidad estructural y composicional de la misma tras los distintos tratamientos de sinterización.

Las medidas se han tomado empleando un difractómetro Philips X'Pert MPD, con una longitud de onda $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$, correspondiente a Cu K $_{\alpha}$, en un rango de $5^{\circ} \leq 2\theta \leq 70^{\circ}$. Las condiciones de trabajo fueron un potencial de 40 kV y una intensidad de corriente de 40 mA, con paso $0,04^{\circ}$ y tiempo por paso 1s.

3.3.2. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es una técnica de caracterización que empleando un haz de electrones canalizado permite obtener gran cantidad de información de la superficie de la muestra. Debido a una diferencia de potencial establecida, el haz de electrones es canalizado sobre la superficie a estudiar y la radiación resultante de la interacción electrón-materia es registrada mediante diferentes detectores, aportando información acerca de la superficie.

De entre los tipos de electrones obtenidos tras la interacción haz-muestra (electrón-materia), los más importantes para este trabajo son los electrones secundarios (SE, Secondary Electrons) y los electrones retrodispersados (BSE, Back-Scattered Electrons). Los primeros son electrones de baja energía que dan información sobre la morfología de la muestra en una imagen tridimensional al ser recogidos por su detector, mientras que los segundos dan información acerca de la composición de la muestra. Gracias a un detector de energía dispersada (EDS), es posible realizar un análisis químico semicuantitativo en una región delimitada usando el espectro de radiación X que emite la muestra.

En cuanto a preparación de muestras, la técnica sólo requiere que las muestras sean conductoras, lo que puede lograrse recubriendo las muestras con una capa delgada de carbono o de oro. Debido a la naturaleza conductora de las muestras presentadas en este trabajo, no ha sido necesario su recubrimiento.

El equipo empleado para realizar las medidas es un microscopio electrónico de barrido de fuente de wolframio, Philips XL-30. El potencial aplicado durante la inspección de las muestras fue de 15 kV.

3.3.3. Microdureza

La microdureza es una técnica de ensayo no destructivo que permite relacionar los valores obtenidos con características estructurales, siendo ampliamente utilizada en cerámicas, metales y cristales iónicos.

El ensayo de medida de dureza llevado a cabo es un ensayo de penetración estática, en la que un penetrador de un material duro, bajo la acción de una carga, es forzado a dejar una huella sobre la muestra, visible a través de microscopio. El penetrador utilizado se corresponde con el diamante de forma piramidal y base cuadrada normalizado para el ensayo Vickers. En el caso de los cerámicos, el valor de dureza es independiente del tiempo de aplicación. El valor de dureza se calcula mediante valores geométricos registrados por el equipo al establecer el usuario los límites de la huella realizada por el penetrador.

Para las medidas de microdureza se ha empleado un microdurómetro modelo Future-Tech-Corp Tester FM-100e. Para visualizar las huellas dejadas por el penetrador se han utilizado lentes de 40 aumentos. Las cargas aplicadas han sido de 0,5 kgf y 1 kgf y se han realizado 8 medidas por muestra, siempre en la superficie externa de las muestras, con objeto de obtener medidas más exactas.

3.3.4. Densidad

Las medidas de densidad proporcionan información acerca del grado de sinterización de las muestras y de la porosidad abierta y cerrada. Para una primera aproximación a la densidad, se emplea la densidad geométrica, obtenida mediante medidas de las dimensiones de las muestras preparadas.

La densidad geométrica se relaciona con la densidad cristalográfica teórica según la densidad relativa, de la forma siguiente:

$$\rho_{REL.GEO} = \left(\frac{\rho_{GEO}}{\rho_{TEO}} \right) * 100$$

donde:

$\rho_{REL.GEO}$ = densidad relativa, relación entre las densidades geométrica y cristalográfica teórica,

ρ_{GEO} = densidad geométrica de las muestras, en g/cm³,

ρ_{TEO} = densidad cristalográfica teórica de las muestras, en g/cm³,

de forma que se puede hacer una primera aproximación de la porosidad en las muestras gracias a la densidad relativa. La porosidad se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$P_{TOTAL}(\%) = \left(1 - \frac{\rho_{GEO}}{\rho_{TEO}} \right) * 100 = (1 - \rho_{REL.GEO}) * 100$$

donde:

P_{TOTAL} = porosidad total en las muestras,
 ρ_{GEO} = densidad geométrica de las muestras, en g/cm^3 ,
 ρ_{TEO} = densidad cristalográfica teórica de las muestras, en g/cm^3 ,
 $\rho_{REL.GEO}$ = densidad relativa, relación entre las densidades geométrica y cristalográfica teórica,

Adicionalmente, se han llevado a cabo ensayos de picnometría de helio y de densidad por Arquímedes, que tienen como fin la obtención de los valores de porosidad abierta y cerrada.

3.3.4.1. Picnometría de helio

El ensayo de picnometría de helio consta de una cámara de volumen conocido en la que se produce una expansión isoterma de He gas. Una vez introducida la muestra pesada previamente, y relacionando las variaciones de presión y el volumen de la cámara se obtiene el volumen de la muestra y, por tanto, se obtiene el valor de densidad. En cuanto al alcance del ensayo de picnometría de helio, este ignora la porosidad abierta, por lo que la medida de densidad da una idea de la porosidad encerrada en el material (porosidad cerrada).

El equipo realiza cinco medidas en un tiempo aproximado de 35 minutos, después de realizar tres ciclos de purga. Para cada una de ellas, el equipo devuelve los valores de volumen y densidad con sus correspondientes desviaciones y el tiempo acumulado de las medidas.

El equipo empleado para picnometría de helio es una unidad de modelo AccuPyc 1330 Gas Pycnometer, de la empresa Micromeritics. Para todas las medidas, la presión de helio en la bala era de 60 atm y la temperatura registrada por el equipo durante las mediciones estuvo comprendida entre 22,5°C y 24,5°C.

La densidad obtenida por picnómetro de helio se relaciona con la densidad cristalográfica teórica según la densidad relativa, de la forma siguiente:

$$\rho_{REL.PICNO} = \left(\frac{\rho_{PICNO}}{\rho_{TEO}} \right) * 100 = (1 - \rho_{REL.PICNO}) * 100$$

donde:

$\rho_{REL.PICNO}$ = densidad relativa, relación entre las densidades obtenida por picnómetro de helio y cristalográfica teórica,
 ρ_{PICNO} = densidad obtenida por picnómetro de helio de las muestras, en g/cm^3 ,
 ρ_{TEO} = densidad cristalográfica teórica de las muestras, en g/cm^3 .

Para la obtención del porcentaje de porosidad cerrada, se emplea la siguiente expresión:

$$P_{CERRADA}(\%) = \left(1 - \frac{\rho_{PICNO}}{\rho_{TEO}} \right) * 100$$

donde:

$P_{CERRADA}$ = porcentaje de la muestra correspondiente a porosidad abierta,
 ρ_{PICNO} = densidad medida por el picnómetro de helio, en g/cm^3 ,
 ρ_{TEO} = densidad cristalográfica teórica de las muestras, en g/cm^3 ,
 $\rho_{REL.PICNO}$ = densidad relativa, relación entre las densidades obtenida por picnómetro de helio y cristalográfica teórica.

3.3.4.2. Densidad por Arquímedes

El ensayo de densidad por Arquímedes está basado en el principio de Arquímedes, que establece que un cuerpo total o parcialmente sumergido en un fluido en reposo experimenta un empuje vertical y hacia arriba igual al peso del volumen del fluido desalojado.

En el volumen sumergido están comprendidos el material a estudiar, así como los poros correspondientes a porosidad abierta y los correspondientes a porosidad cerrada, por lo que, mediante la relación de esta medida de densidad con otras, es posible cuantificar la cantidad de poros en las muestras.

En el ensayo de densidad por Arquímedes se mide la masa de las muestras antes de recubrirlas con laca, de manera que se forme una película de masa cuantificable alrededor de las muestras, conocida la densidad de la laca. Posteriormente, las muestras recubiertas vuelven a pesarse y se sumergen en agua destilada en reposo, cuya densidad es también conocida, donde se registran por tercera vez los valores medidos de masa.

En muestras cuya porosidad abierta sea excesiva la medición puede resultar muy compleja o no puede llevarse a cabo, dado que la laca no llega a recubrir por completo la pastilla, siendo incapaz de impedir el contacto entre muestra y agua destilada localmente.

Para el cálculo de la densidad relativa de las muestras medidas por Arquímedes, se opera con la densidad medida en agua, de forma que esta se obtiene según la siguiente ecuación:

$$\rho_{ARQ} = \frac{M}{\left(\frac{M_{LACA} - M_{AGUA}}{\rho_{AGUA}}\right) - \left(\frac{M_{LACA} - M}{\rho_{LACA}}\right)}$$

donde:

ρ_{ARQ} = densidad de las muestras medidas por Arquímedes, en g/cm^3 ,
 M = masa inicial de la muestra en g,
 M_{LACA} = masa de las muestras después de ser lacadas, en g,
 M_{AGUA} = masa de las muestras sumergidas, en g,
 ρ_{AGUA} = densidad del agua destilada, de valor 0,9980 g,
 ρ_{LACA} = densidad de la laca, de valor 1,2 g.

Una vez calculada la densidad por Arquímedes, esta se emplea para calcular la densidad relativa, según la siguiente expresión:

$$\rho_{REL.ARQ} = \left(\frac{\rho_{ARQ}}{\rho_{TEO}} \right) * 100$$

donde:

$\rho_{REL.ARQ}$ = densidad relativa, relación entre las densidades por Arquímedes y cristalográfica teórica,

ρ_{ARQ} = densidad de las muestras medidas por Arquímedes, en g/cm³,

ρ_{TEO} = densidad cristalográfica teórica de las muestras, en g/cm³.

Se puede calcular la porosidad total de la muestra según la fórmula:

$$P_{TOTAL}(\%) = \left(1 - \frac{\rho_{ARQ}}{\rho_{TEO}} \right) * 100 = (1 - \rho_{REL.ARQ}) * 100$$

donde:

P_{TOTAL} = porosidad total en las muestras,

ρ_{ARQ} = densidad de las muestras medidas por Arquímedes, en g/cm³,

ρ_{TEO} = densidad cristalográfica teórica de las muestras, en g/cm³,

$\rho_{REL.ARQ}$ = densidad relativa, relación entre las densidades por Arquímedes y cristalográfica teórica,

Para el cálculo de la porosidad abierta, se relacionan las medidas de densidad en picnómetro de helio y las de densidad por Arquímedes, de forma que la porosidad abierta puede calcularse como:

$$P_{ABIERTA} = P_{TOTAL} - P_{CERRADA}$$

donde:

$P_{ABIERTA}$ = porosidad abierta en las muestras,

P_{TOTAL} = porosidad total en las muestras,

$P_{CERRADA}$ = porosidad cerrada en las muestras.

3.3.5. Caracterización magnética

El dispositivo de interferencia cuántica de superconducción (SQUID) consiste en dos superconductores separados por dos láminas finas aislantes que forman dos uniones Josephson paralelas. Las variaciones en el flujo magnético se traducen en un desfase entre ambas uniones, dotando al SQUID de una sensibilidad sin comparación con el resto de magnetómetros.

Las medidas de susceptibilidad magnética se han realizado en un dispositivo de interferencia cuántica de superconducción para medidas magnéticas SQUID, modelo Quantum Design XL (MPMS-SQUID). Se emplea para la medida una pequeña cantidad de muestra (~30 mg – 100 mg).

Las medidas se han realizado bajo un campo magnético externo de 20 Oe. Las muestras se enfrían en ausencia de campo magnético y, tras aplicar el campo a 2 K, se calientan hasta 100 K. Esta medida corresponde a la curva ZFC (zero field cooling).

A continuación, las muestras se enfrían en presencia del campo aplicado y de nuevo se registra la medida calentando desde 2 K hasta 100 K. Tenemos así la curva FC (field cooling).

4. RESULTADOS

4.1. Muestras sin formador de poro

4.1.1. Caracterización previa de muestras sin agente formador de poros

Tras la preparación de los compactos se han pesado las pastillas que no incorporan agente formador de poro y se han medido la masa, espesor y diámetro de estas, de forma que es posible hacer una primera estimación acerca de la densidad y el efecto de la sinterización en la densidad. En la **Tabla 1** se muestran los valores medidos tras la preparación de los compactos. No se observa variación apreciable en las densidades de las pastillas en verde, dado que provienen de una misma partida de precursor y han sido preparadas de forma similar en un periodo de tiempo pequeño. El diámetro medido es exactamente el del interior del cilindro que se ha utilizado como molde al conformar las pastillas.

La incertidumbre en la medida de la masa es constante, de valor $\pm 0,0001$, válido para el resto de las medidas en el presente proyecto.

Tabla 1. Caracterización previa de propiedades de muestras sin poro

Número	Masa (g)	Espesor (mm)	Diámetro (mm)
1	0,6472	$1,373 \pm 0,003$	$13,00 \pm 0,01$
2	0,6267	$1,307 \pm 0,003$	$13,00 \pm 0,01$
3	0,6283	$1,325 \pm 0,003$	$13,00 \pm 0,01$
4	0,6316	$1,385 \pm 0,004$	$13,00 \pm 0,01$
5	0,6185	$1,449 \pm 0,004$	$13,00 \pm 0,01$

4.1.2. Curvas de sinterización

Aplicados todos los tratamientos térmicos, se volvieron a realizar medidas de masa, espesor y diámetro de las pastillas, obteniéndose los resultados representados en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Propiedades de muestras sin poro tras la sinterización

Número	Temperatura (°C)	Masa (g)	Espesor (mm)	Diámetro (mm)
1	925	0,6036	$1,338 \pm 0,003$	$12,44 \pm 0,02$
2	975	0,5772	$1,254 \pm 0,003$	$12,55 \pm 0,02$
3	1025	0,5819	$1,238 \pm 0,003$	$11,99 \pm 0,02$
4	1050	0,5834	$1,201 \pm 0,002$	$10,98 \pm 0,02$
5	1075	0,5800	$1,198 \pm 0,002$	$10,87 \pm 0,02$

La densidad cristalográfica teórica del material es conocida, de valor $5,685 \text{ g/cm}^3$. Los datos de densidad geométrica de las muestras sinterizadas calculados en función de la temperatura de sinterización están representados gráficamente en la **Fig. 6**, expresados en el eje vertical secundario como porcentaje sobre la densidad cristalográfica teórica.

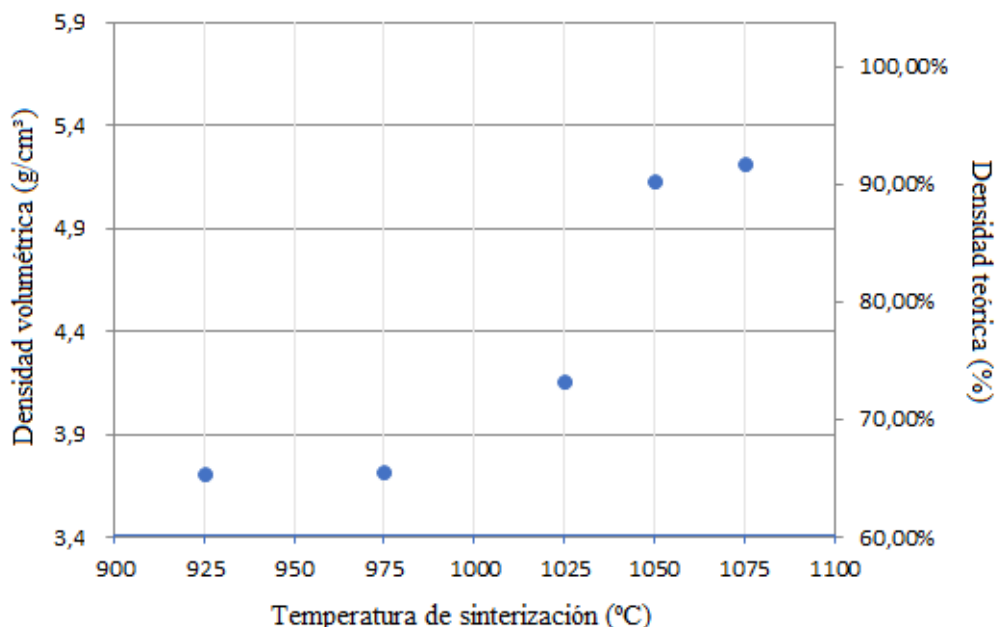


Fig. 6. Densidad de las muestras sin poro en función de la temperatura de sinterización

En la **Fig. 6** se pueden identificar claramente las tres etapas de sinterización. Las muestras sinterizadas a 925°C y 975°C corresponden a la fase primaria o inicial de la sinterización, en la que empiezan a formarse cuellos, pero la densificación es muy baja. La muestra sinterizada a 1025°C se corresponde con la fase intermedia de la sinterización, en la cual se desarrollan los cuellos y la porosidad disminuye notablemente. Las muestras sinterizadas a 1050°C y 1075°C se corresponden con la fase final de sinterización, en la que la densidad del material alcanza un máximo y se produce crecimiento de grano.

Para elegir la temperatura de sinterización, se debe buscar en la gráfica de densificación (**Fig. 6**) la meseta superior, de 1050°C en adelante, de forma que se garantice el máximo de densificación sin el crecimiento de grano asociado a temperaturas mayores (fase final de sinterización). Por debajo de 1050°C , la densificación es insuficiente, mientras que, por encima, la densidad no aumenta y se corre el riesgo de encontrar microfundidos. La temperatura de sinterización elegida ha sido 1050°C , siendo la menor temperatura de la meseta. A esta temperatura, el valor de densidad geométrica medido en la muestra es de un 90,2% de la densidad cristalográfica teórica del material. Para verificar que no se forman microfundidos se observan imágenes tomadas mediante microscopía electrónica de barrido, tanto en la superficie como en la sección transversal de las muestras conformadas; para comprobar que la fase cristalina formada es la buscada, se realiza un ensayo de DRX (difracción de rayos X).

Se calcula la contracción empleando la variación en el espesor, área y volumen de la pastilla (variación del espesor, área y volumen de un cilindro), conocidas las masas,

espesores y diámetros antes y después de la sinterización, teniéndose que el valor de contracción aumenta para los valores más altos de temperatura de sinterización, notando además que, para las temperaturas inferiores a la temperatura de síntesis, 1000°C, la contracción es prácticamente despreciable. Los resultados de contracción calculados están presentados en la **Tabla 3**.

Tabla 3. Contracción de las muestras sin poro en función de la temperatura

Número	Temperatura (°C)	Contracción en el espesor (%)	Contracción en el área (%)	Contracción volumétrica (%)
1	925	2,5 ± 0,1	4,3 ± 0,1	10,7 ± 0,1
2	975	4,1 ± 0,1	3,4 ± 0,1	10,5 ± 0,1
3	1025	6,6 ± 0,1	7,7 ± 0,1	20,5 ± 0,1
4	1050	13,3 ± 0,1	15,5 ± 0,1	38,1 ± 0,1
5	1075	17,3 ± 0,1	16,4 ± 0,1	42,2 ± 0,1

4.1.3. Difracción de rayos X

Tras la sinterización, todas las muestras sinterizadas a las diferentes temperaturas, a saber, 925°C, 975°C, 1025°C, 1050°C y 1075°C, fueron preparadas para su estudio mediante difracción de rayos X. Con ello, se pretende comprobar que no se han producido transformaciones de fase después del tratamiento térmico.

En la **Fig. 7** están representados los diagramas de difracción de rayos X obtenidos para las cinco muestras de composición $YSr_2Fe_{0,5}Cu_{2,5}O_7$. Puede observarse que no hay diferencias entre las posiciones de los picos del difractograma, lo que indica que la fase cristalina del compuesto se ha desarrollado correctamente y que no existen fases secundarias en las muestras analizadas.

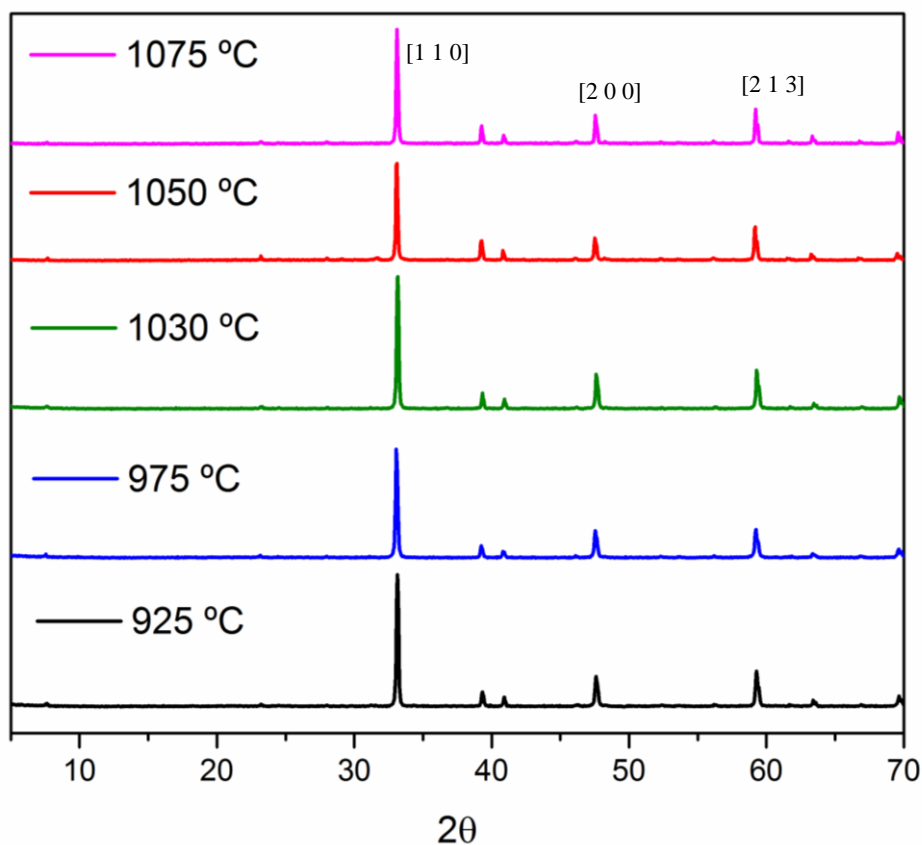


Fig. 7. Difractogramas de rayos X de las muestras sinterizadas de $YSr_2Fe_{0.5}Cu_{2.5}O_7$ tras su sinterización a diferentes temperaturas

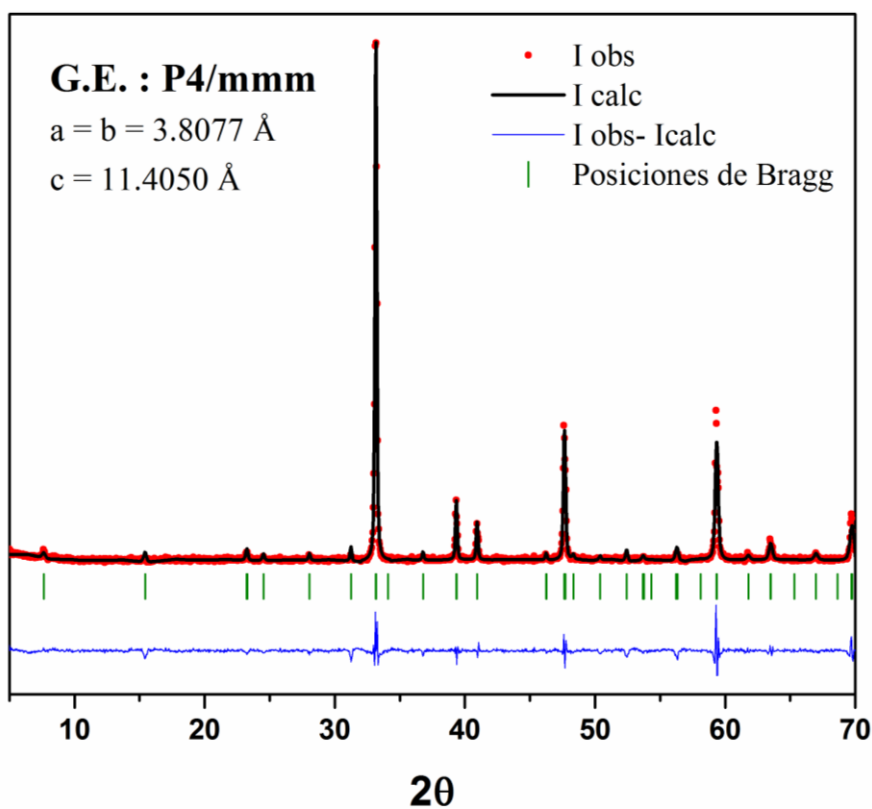


Fig. 8. Ajuste de perfil de la muestra sinterizada a 1025°C

En la **Fig. 8** se representa el ajuste de perfil para la muestra sinterizada a 1025°C, siendo análogos para el resto de temperaturas. Mediante el ajuste de perfil, se comprueba que todos los máximos de difracción coinciden con las reflexiones de Bragg para el grupo espacial P4/mmm que se esperaba para la estructura Fe-1212.

A partir de este ajuste, a través de un refinamiento Rietveld, se ha obtenido también la densidad cristalográfica, que resultó ser de 5,685 g/cm³ y se va a considerar como densidad teórica.

4.1.4. Microscopía electrónica de barrido

Una vez se ha comprobado que se ha formado la fase cristalina deseada, las muestras sin poro se estudian mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), utilizando electrones secundarios (SE), electrones retrodispersados (BSE) y microanálisis de rayos X por energía dispersiva (EDS o EDX).

Los electrones secundarios dan una información morfológica de la muestra, lo que permite identificar el tipo de grano o la presencia de fundidos o poros. Los electrones retrodispersados dan información composicional de la muestra, de forma que es posible verificar que sólo se presenta una fase homogénea en la muestra. Mediante EDS se comprueba de forma semicuantitativa la composición del material.

A continuación, se muestran las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) de la superficie y sección transversal de las muestras sinterizadas a 925°C, 975°C, 1025°C, 1050°C y 1075°C. Las imágenes han sido tomadas a 2000 aumentos empleando el detector de electrones secundarios (SE).

4.1.4.1. Superficie vista mediante y BSE de las muestras sinterizadas a diferentes temperaturas

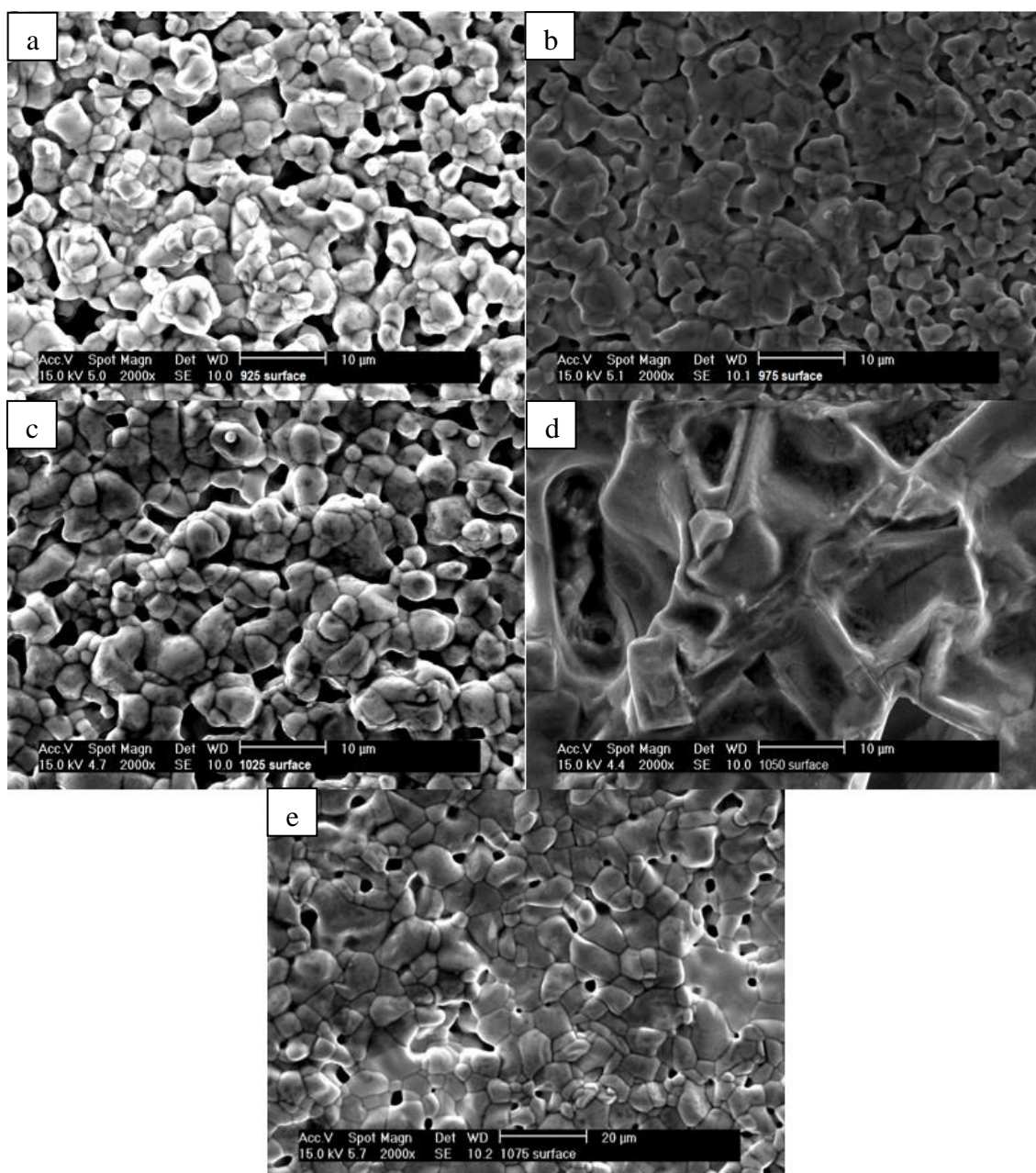


Fig. 9. Micrografías de superficie obtenidas mediante SE de las muestras sinterizadas a: a) 925°C; b) 975°C; c) 1025°C; d) 1050°C; e) 1075°C

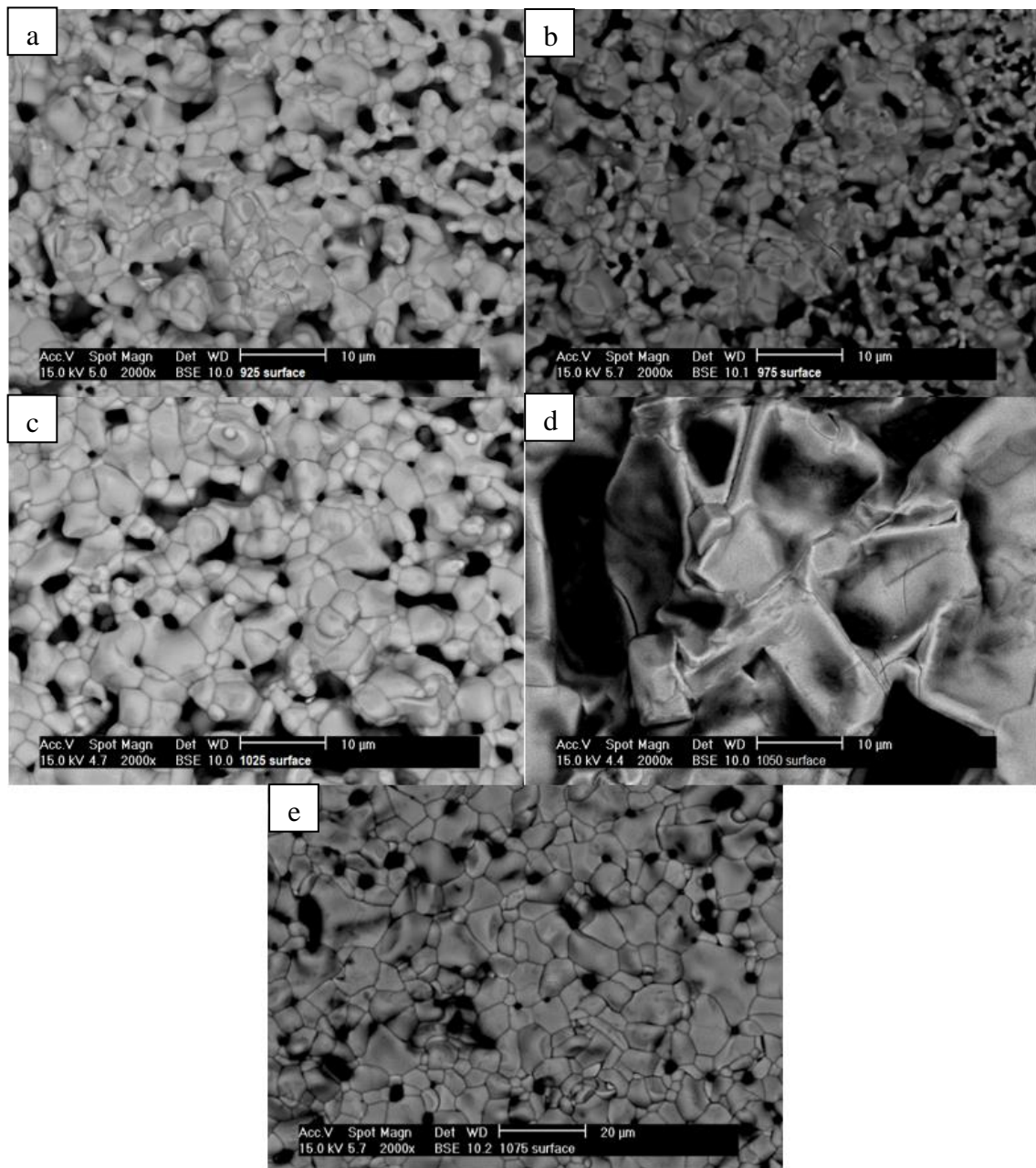


Fig. 10. Micrografías de superficie obtenidas mediante BSE de las muestras sinterizadas a: a) 925°C; b) 975°C; c) 1025°C; d) 1050°C; e) 1075°C

4.1.4.2. Sección transversal vista mediante SE y BSE de las muestras sinterizadas a diferentes temperaturas

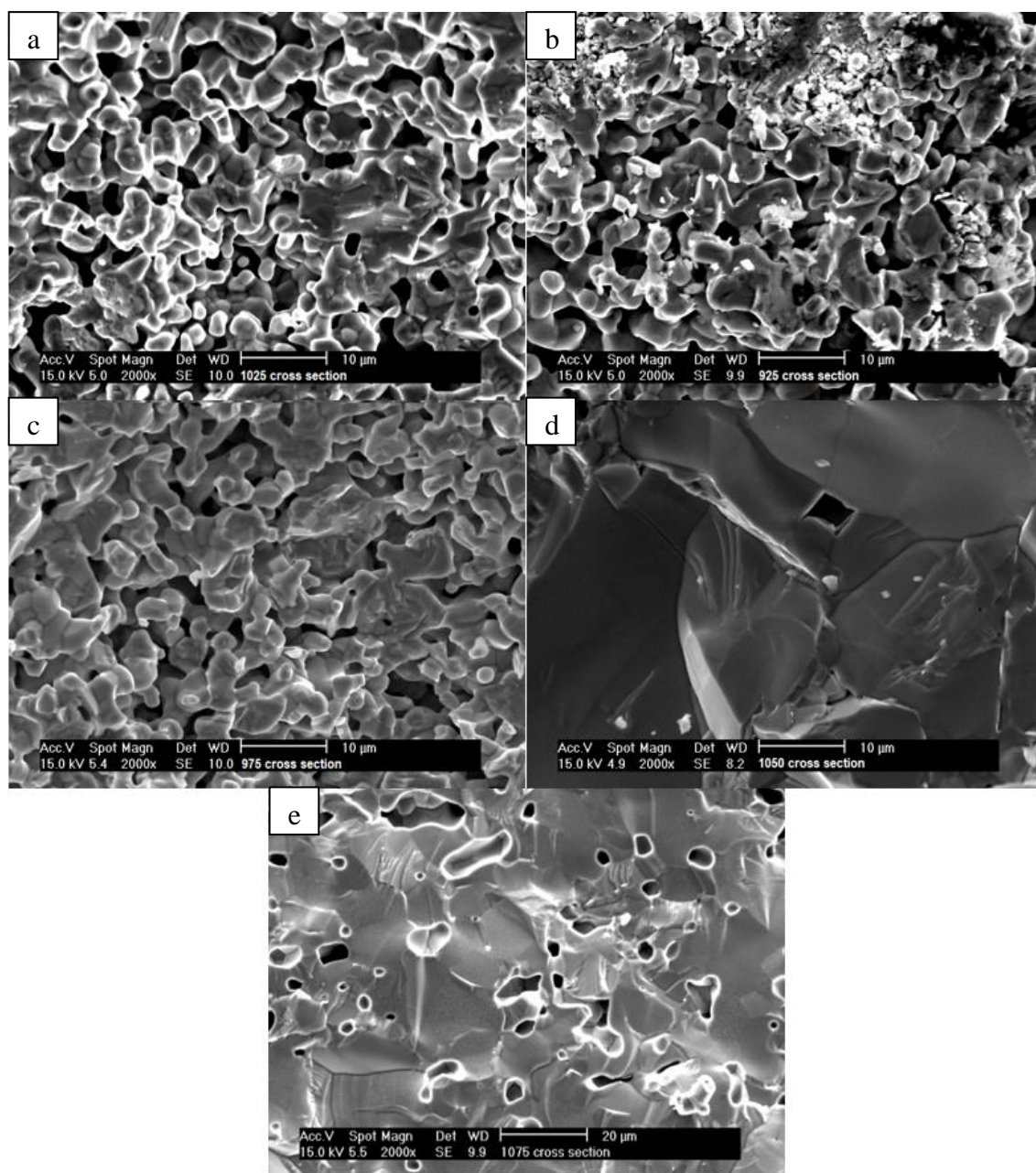


Fig. 11. Micrografías de sección transversal obtenidas mediante SE de las muestras sinterizadas a: a) 925°C; b) 975°C; c) 1025°C; d) 1050°C; e) 1075°C

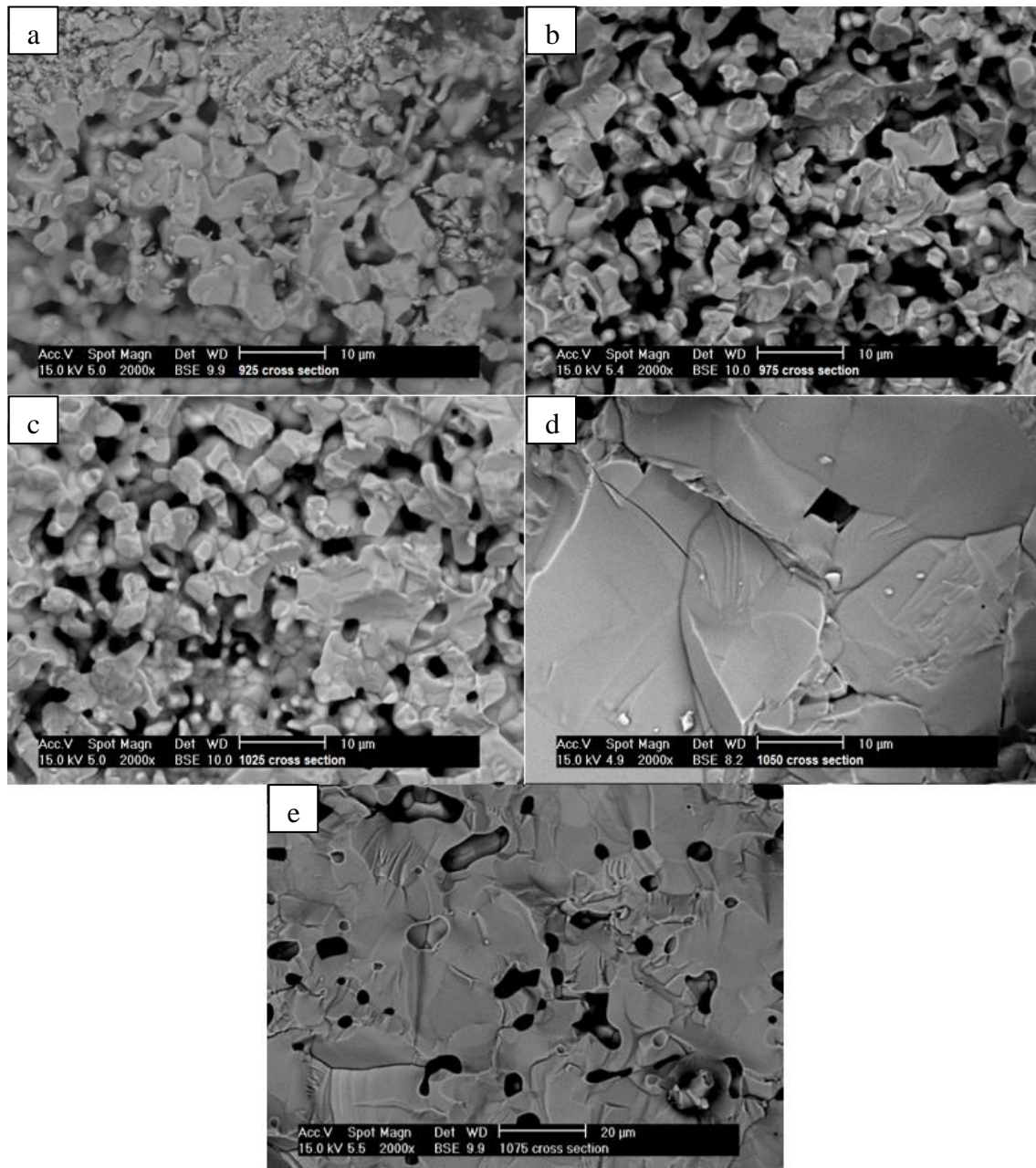


Fig. 12. Micrografías de sección transversal obtenidas mediante BSE de las muestras sinterizadas a: a) 925°C; b) 975°C; c) 1025°C; d) 1050°C; e) 1075°C

En las muestras sinterizadas a 925°C y 975°C, la morfología es típica de una cerámica, con granos equiaxiales y superficies redondeadas. Puede apreciarse el alto grado de porosidad en el interior de las muestras como consecuencia de estar situadas ambas temperaturas de sinterización por debajo de la temperatura de síntesis. Puede verse que comienzan a formarse cuellos entre granos, más notables en la muestra sinterizada a 975°C, especialmente en superficie (**Fig. 9**), pero la densificación es insuficiente, por lo que se opta por temperaturas más altas, donde el grado de densificación sea mayor. Esto corresponde con la etapa primaria de la sinterización.

La morfología de la muestra sinterizada a 1025°C corresponde con la etapa intermedia de sinterización. Se aprecian más desarrollados los cuellos entre granos en las imágenes de superficie y menor porosidad, como puede verse en las imágenes de la sección transversal de la pastilla (**Fig. 11**).

En la sección transversal de la muestra sinterizada a 1050°C, debida posiblemente a una subida de temperatura puntual. Se puede apreciar una morfología radicalmente diferente de los casos anteriores, en la que aparecen estrías debidas a microfundidos locales o una presión de compactación excesiva durante el prensado en frío. La hipótesis de una presión de compactación excesiva puede sostenerse si se advierten microfisuras en las micrografías de sección transversal (**Fig. 11**). Existen inclusiones de aire en forma de poro y los granos tienen contacto prácticamente total unos con otros. En la superficie de la muestra puede verse que han surgido, además de granos irregulares, algunos granos con caras planas bien definidas.

En la superficie de la muestra sinterizada a 1075°C se muestra una morfología que se corresponde con la etapa final de la sinterización. Se observa una reorganización de poros y granos, en la que se produce crecimiento de granos y los poros se concentran en los bordes de grano. El nivel de densificación es el máximo alcanzable, como puede verse en la **Fig. 6**, al haberse alcanzado la meseta superior. En sección transversal se observan estrías, al igual que en el caso de 1050°C.

Mediante BSE se puede comprobar que todas las muestras son homogéneas desde el punto de vista de la composición.

La mayor densificación y la presencia de la única fase cristalina del $YSr_2Fe_{0.5}Cu_{2.5}O_7$ hacen que la temperatura escogida para sinterizar las muestras que incluyen agente formador de poro sea 1050°C.

4.2. Muestras con agente formador de poros

El primer agente formador de poros utilizado ha sido la harina de maíz, de la marca *Maizena*. Los porcentajes en peso empleados son del 2%, 4%, 6% y 12% de harina sobre el peso del precursor utilizado.

El segundo formador de poro utilizado ha sido el grafito, de la marca *Sigma-Aldrich*, de pureza 99,99%. Los porcentajes en peso empleados son del 1%, 3% y 5% de grafito sobre el peso del precursor utilizado.

4.2.1. Caracterización previa de muestras con harina

Se preparan muestras con cantidades variables de harina, con porcentajes del 2%, 4%, 6% y 12% en peso del precursor. En la **Tabla 4** se muestran los valores de masa, espesor y longitud medidos.

Tabla 4. Caracterización previa de propiedades de muestras con harina

Porcentaje de harina	Masa (g)	Espesor (mm)	Diámetro (mm)
0%	0,6316	1,385 ± 0,003	13,00 ± 0,01
2%	0,6610	1,853 ± 0,003	13,00 ± 0,01
4%	0,6551	1,654 ± 0,004	13,00 ± 0,01
6%	0,6472	1,712 ± 0,004	13,00 ± 0,01
12%	0,6343	1,836 ± 0,004	13,00 ± 0,01

Una vez sinterizadas las pastillas según el ciclo de la **Fig. 5** a 1050°C, se volvieron a tomar medidas de la masa, el espesor y el diámetro de las mismas, mostradas en la **Tabla 5**. Posteriormente, fue necesario comprobar que, pese a la densificación del material como consecuencia de la sinterización, los poros formados con harina permanecían en el interior de la muestra.

Tabla 5. Propiedades de muestras con harina tras la sinterización

Porcentaje de harina	Masa (g)	Espesor (mm)	Diámetro (mm)
0%	0,5834	1,201 ± 0,003	10,98 ± 0,02
2%	0,6010	1,458 ± 0,003	10,29 ± 0,02
4%	0,5840	1,352 ± 0,003	10,61 ± 0,02
6%	0,5679	1,389 ± 0,003	10,35 ± 0,02
12%	0,5258	1,413 ± 0,003	9,94 ± 0,02

Para las muestras con harina como formador de poro, se representa en la **Fig. 13** la evolución de los valores de densidad geométrica, decreciente conforme aumenta el

porcentaje de harina añadido. En el eje vertical secundario se representa la densidad relativa respecto de la densidad cristalográfica teórica.

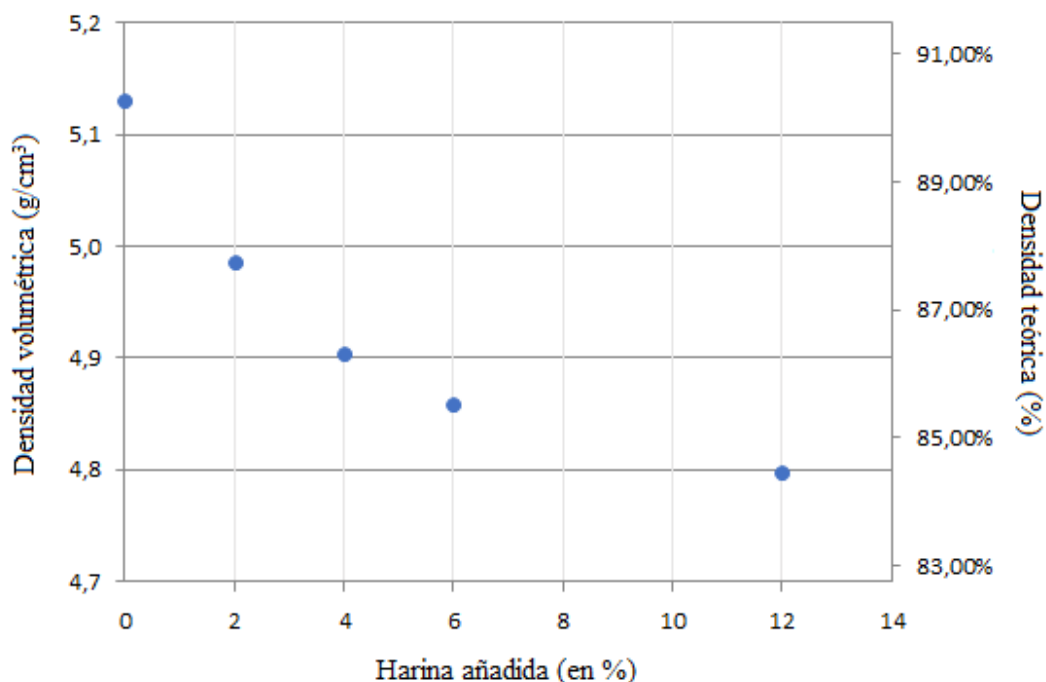


Fig. 13. Evolución de la densidad geométrica tras el sinterizado en función de la harina añadida

La densidad sigue el comportamiento esperado, pareciendo alcanzarse saturación de la porosidad para altos porcentajes de agente formador de poros.

4.2.2. Caracterización previa de muestras con grafito

En la **Tabla 6** se muestran los valores de masa, espesor y longitud medidos antes de la sinterización.

Tabla 6. Caracterización previa de propiedades de muestras con grafito

Porcentaje de grafito	Masa (g)	Espesor (mm)	Diámetro (mm)
0%	0,6316	1,385 ± 0,003	13,00 ± 0,01
1%	0,6258	1,620 ± 0,004	13,00 ± 0,01
3%	0,6288	1,669 ± 0,004	13,00 ± 0,01
5%	0,6320	1,706 ± 0,004	13,00 ± 0,01

Una vez sinterizados las muestras, se volvieron a tomar medidas de la masa, el espesor y el diámetro de estas, mostradas en la **Tabla 7**.

Tabla 7. Propiedades de muestras con grafito tras la sinterización

Porcentaje de grafito	Masa (g)	Espesor (mm)	Diámetro (mm)
0%	0,5834	$1,201 \pm 0,003$	$10,98 \pm 0,02$
1%	0,5696	$1,283 \pm 0,003$	$10,65 \pm 0,02$
3%	0,5619	$1,322 \pm 0,004$	$10,37 \pm 0,02$
5%	0,5572	$1,341 \pm 0,004$	$10,30 \pm 0,02$

En la **Fig. 14** se muestra la evolución de los valores de densidad, relativamente estable con el aumento de la cantidad de grafito utilizado. Además, al igual que en el caso de la harina, en el eje vertical secundario se representa el valor de la densidad relativa respecto de la densidad cristalográfica (densidad teórica).

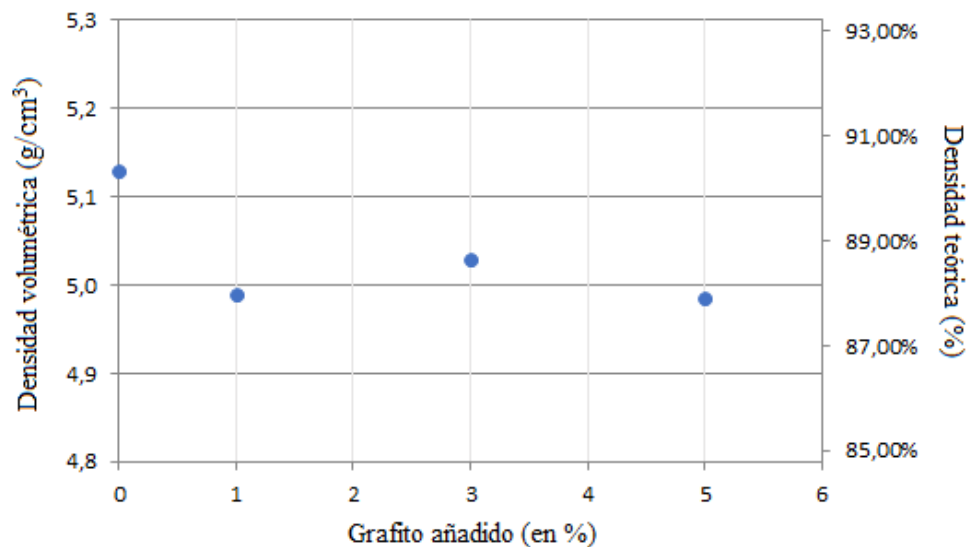


Fig. 14. Evolución de la densidad tras el sinterizado en función del grafito añadido

La densidad de la muestra no parece influida por la cantidad de grafito incluido en la muestra. Atendiendo a los resultados de densidad obtenidos en picnómetro de helio y Arquímedes, se puede ampliar esta información con datos relativos a porosidad abierta y cerrada para los diferentes porcentajes de grafito añadidos (ver **Tabla 11** y **Fig. 17**).

4.3. Densidad

Tras calcular la densidad geométrica haciendo uso de parámetros geométricos de las muestras sinterizadas, se han llevado a cabo medidas de densidad mediante picnometría de helio y de densidad por Arquímedes, haciendo uso del principio homónimo. Mediante estas medidas, se puede determinar la cantidad de porosidad presente en las muestras, así como la fracción correspondiente a porosidad abierta y cerrada.

Con las medidas de masa por Arquímedes antes del lacado, tras el lacado y sumergidas en agua, y conocidas las densidades del agua y de la laca, se emplean las ecuaciones

contenidas en el subcapítulo “**3.3.4. Densidad**” para determinar la densidad de Arquímedes. Junto con estos, los datos de densidad medidos mediante picnometría de helio están expresados en la **Tabla 8**.

Tabla 8. Densidades y densidades relativas de las muestras que contienen harina

Contenido en harina (%)	Densidad Arquímedes (g/cm^3)	Densidad relativa Arquímedes (%)	Densidad picnómetro (g/cm^3)	Densidad relativa picnómetro (%)
1050	$5,322 \pm 0,003$	$93,6 \pm 0,1$	$5,488 \pm 0,001$	$96,5 \pm 0,1$
2	$5,166 \pm 0,003$	$90,9 \pm 0,1$	$5,333 \pm 0,001$	$93,8 \pm 0,1$
4	$5,074 \pm 0,003$	$89,3 \pm 0,1$	$5,243 \pm 0,001$	$92,2 \pm 0,1$
6	$5,082 \pm 0,003$	$89,4 \pm 0,1$	$5,142 \pm 0,001$	$90,4 \pm 0,1$
12	$5,226 \pm 0,003$	$91,9 \pm 0,1$	$5,434 \pm 0,001$	$95,6 \pm 0,1$

Obtenidos los valores de densidad relativa, se obtienen la porosidad total, la porosidad cerrada y la porosidad abierta, expresadas para el caso de la harina en la **Tabla 9**. Los valores de 4% y 12% de harina están resaltados, ya que poseen los valores más altos de porosidad abierta.

Tabla 9. Porosidad de las muestras que contienen harina

Contenido en harina (%)	Porosidad total (%)	Porosidad cerrada (%)	Porosidad abierta (%)
0	$6,4 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,1$	$2,9 \pm 0,1$
2	$9,1 \pm 0,1$	$6,2 \pm 0,1$	$2,9 \pm 0,1$
4	$10,7 \pm 0,1$	$7,8 \pm 0,1$	$3,0 \pm 0,1$
6	$10,6 \pm 0,1$	$9,6 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$
12	$8,1 \pm 0,1$	$4,4 \pm 0,1$	$3,7 \pm 0,1$

De forma análoga, para el caso del grafito se obtiene la **Tabla 10**, con los valores de densidad y densidad relativa de la muestra sin adición de agente formador de poros y de las tres muestras que incorporan grafito, tanto por picnometría de helio como por Arquímedes.

Tabla 10. Densidades y densidades relativas de las muestras que contienen grafito

Contenido en grafito (%)	Densidad Arquímedes (g/cm^3)	Densidad relativa Arquímedes (%)	Densidad picnómetro (g/cm^3)	Densidad relativa picnómetro (%)
0	$5,322 \pm 0,003$	$93,61 \pm 0,1$	$5,488 \pm 0,001$	$96,53 \pm 0,1$
1	$5,112 \pm 0,003$	$89,92 \pm 0,1$	$5,362 \pm 0,001$	$94,32 \pm 0,1$
3	$5,216 \pm 0,003$	$91,76 \pm 0,1$	$5,360 \pm 0,001$	$94,28 \pm 0,1$
5	$5,229 \pm 0,003$	$91,98 \pm 0,1$	$5,305 \pm 0,001$	$93,32 \pm 0,1$

En la **Tabla 11** se muestran los valores de porosidad obtenidos a partir de los valores de densidad relativa. El valor de 1% de grafito está resaltado ya que en dicha muestra la porosidad abierta alcanza un máximo.

Tabla 11. Porosidad de las muestras que contienen grafito

Contenido en grafito (%)	Porosidad total (%)	Porosidad cerrada (%)	Porosidad abierta (%)
0	$6,4 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,1$	$2,9 \pm 0,1$
1	$10,1 \pm 0,1$	$5,7 \pm 0,1$	$4,4 \pm 0,1$
3	$8,2 \pm 0,1$	$5,7 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,1$
5	$8,0 \pm 0,1$	$6,7 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,1$

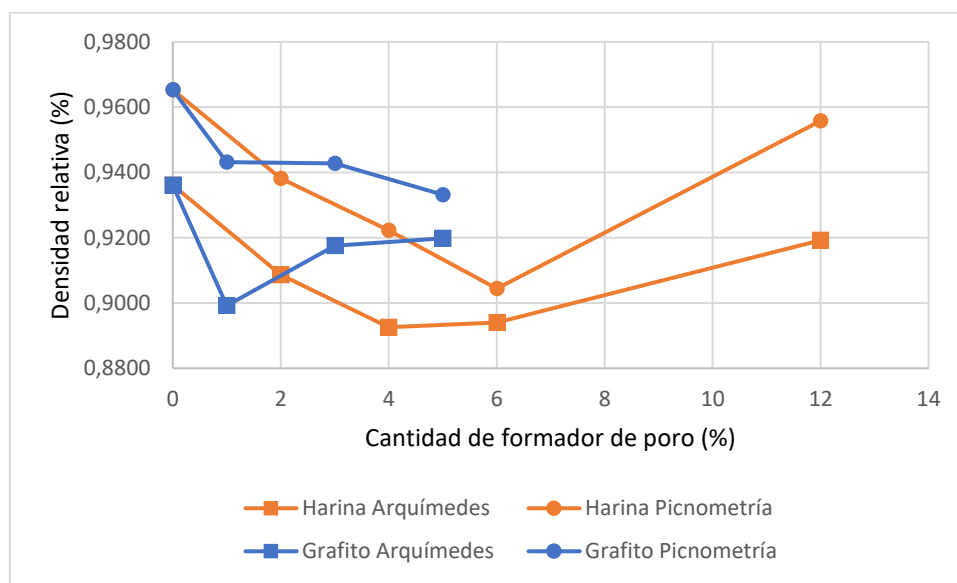


Fig. 15. Densidades relativas obtenidas mediante picnometría de helio y por Arquímedes

Puede verse en la **Fig. 15** que, para el caso de la harina y el grafito, excepto para el caso de 12% de harina, la densidad relativa obtenida con las medidas del picnómetro de helio es decreciente conforme aumenta el porcentaje de agente formador de poros añadido.

En el caso de la densidad relativa obtenida con las medidas de densidad por Arquímedes, no existe tal tendencia y las muestras tienden a un valor cercano al 90% de la densidad cristalográfica teórica del material. Esto parece indicar un límite que marca la porosidad máxima que admite el material.

En las muestras con harina como agente formador de poros, la porosidad abierta parece constante, cayendo en el caso de 6% de harina añadida y marcando un máximo con un 12% de harina añadida, como se indica en la **Fig. 16**. Al pasar del 6% de harina al 12%, parte de lo que era porosidad cerrada está ahora conectada y tiene acceso a la superficie, convirtiéndose en porosidad abierta, lo que explica que ambas curvas, la de porosidad cerrada y la de porosidad abierta, modifiquen su tendencia entre estos dos puntos.

Para entender por qué la porosidad total no continúa aumentando o se mantiene en un valor próximo al 10,5% como en los casos de 4% y 6% de harina, puede pensarse en una presión de compactación mayor durante el prensado en frío de la muestra.

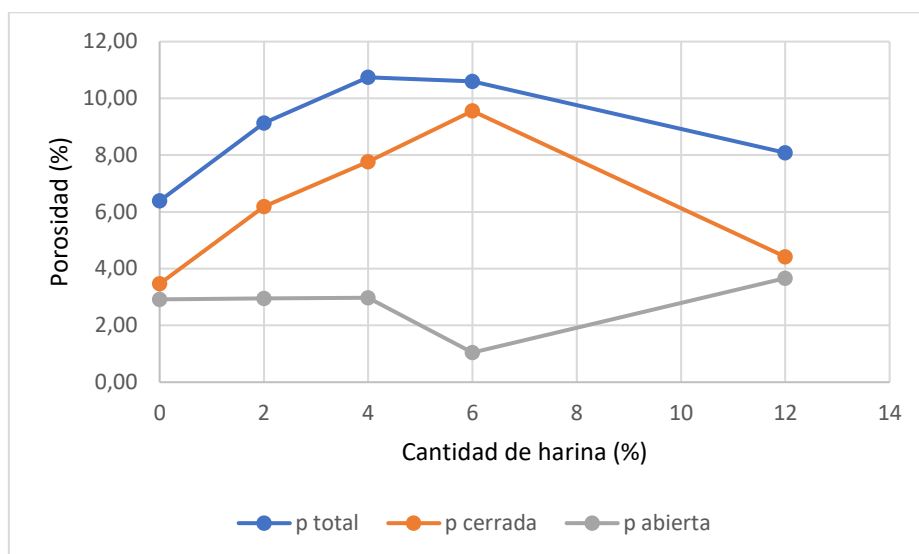


Fig. 16. Porosidad de las muestras que contienen harina

En las muestras que incorporan grafito como agente formador de poros, la porosidad abierta tiene un máximo en un 1% de grafito añadido, disminuyendo conforme se añade más grafito, mientras que la porosidad cerrada muestra el comportamiento contrario, según muestra la Fig. 17.

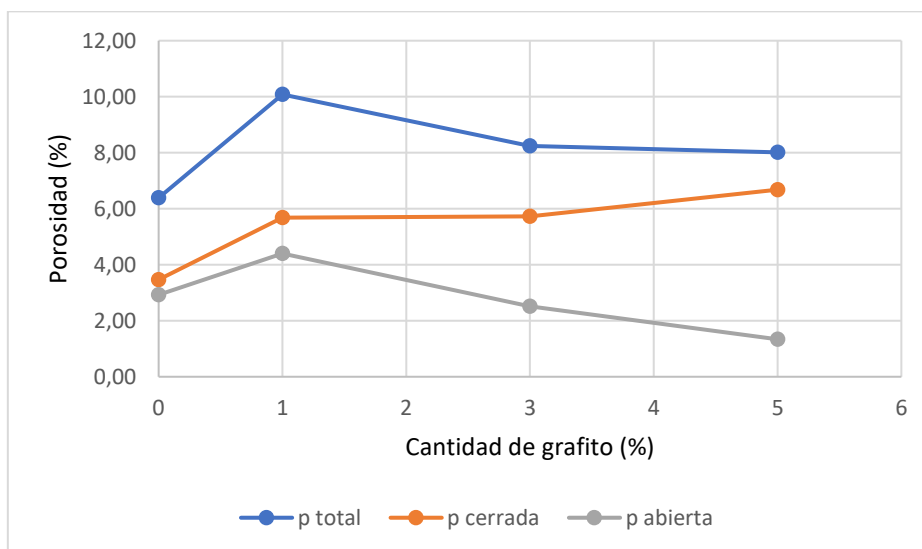


Fig. 17. Porosidad de las muestras que contienen grafito

En base a la porosidad total/abierta, la concentración óptima de agente formador de poros parece estar entre el 4% de harina (10,74% / 2,97%), el 12% de harina (8,08% / 3,67%) y el 1% de grafito (10,08% / 4,40%).

4.4. Microscopía electrónica de barrido

Al igual que para las muestras sin poro, se han estudiado las pastillas con poro mediante electrones secundarios y electrones retrodispersados, comprobando que la fase formada coincide con la fase esperada mediante difracción de rayos X. Los resultados de EDS en la muestra sin poro (**Tabla 15**) evidenciaron que la fase presente en las muestras se corresponde estequiométricamente con el óxido mixto $YSr_2Fe_{0,5}Cu_{2,5}O_7$.

Las imágenes a bajos aumentos han sido tomadas a 250 aumentos. La intención en ellas es observar la evolución de la porosidad en superficie (porosidad abierta).

En las imágenes tomadas a 2000 aumentos, se busca un área mayor, más representativa de la cantidad de poro introducido en la muestra (mayoritariamente porosidad cerrada).

No se presentan las imágenes obtenidas por BSE por no aportar información adicional de las muestras, ya que en todos los casos se trata de muestras monofásicas.

4.4.1.1. Superficie a 250 aumentos con harina

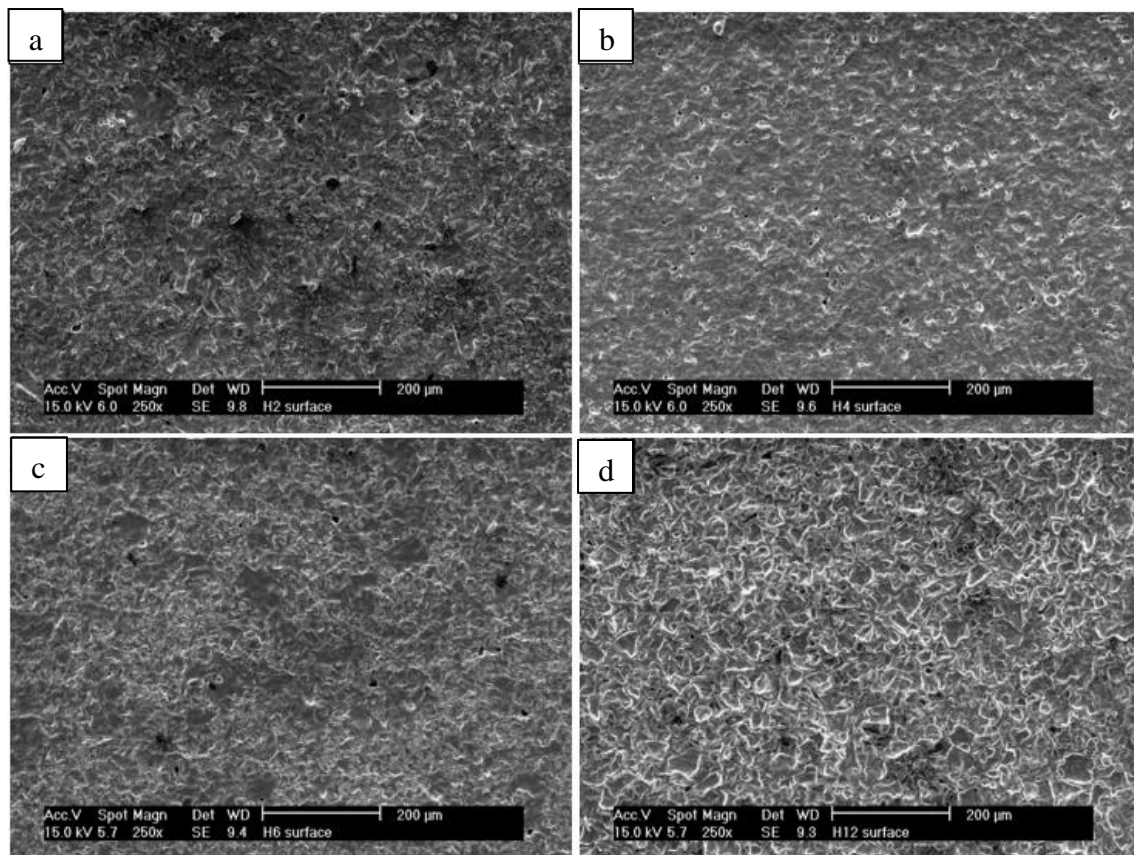


Fig. 18. Superficie vista mediante SE a 250 aumentos, con contenido en harina de:
a) 2%, b) 4%, c) 6%, d) 12%

En las imágenes tomadas de la superficie a bajos aumentos, no se observa una variación apreciable en la distribución y tamaño de los poros. En la muestra de 2% de harina, se observan menos poros de tamaño menos regular. En la muestra de 4% de harina, se aprecian mayor número de poros, de tamaño más homogéneo y distribución

relativamente uniforme en la superficie. Entre la muestra de 4% de harina y la de 6% de harina apenas se aprecian diferencias en cuanto a distribución de poro, pero el tamaño de estos es algo mayor. Entre las muestras de 6% de harina y 12% de harina, la distribución de poros es regular, pero se observan más poros, similar al caso del 4% de harina.

Como puede verse en la **Tabla 9** y en la **Fig. 16**, en las muestras con harina predomina la porosidad cerrada. La harina tiene un efecto importante en la aparición de poros, pero no parece existir una correlación directa entre el porcentaje de harina añadido y la porosidad.

Aunque se tiene mayor detalle a 2000 aumentos, puede decirse que existe porosidad abierta en las muestras que incorporan harina como agente formador de poros, lo que podrá confirmarse mediante operaciones con densidades realizadas posteriormente.

4.4.1.2. Sección transversal a 250 aumentos con harina

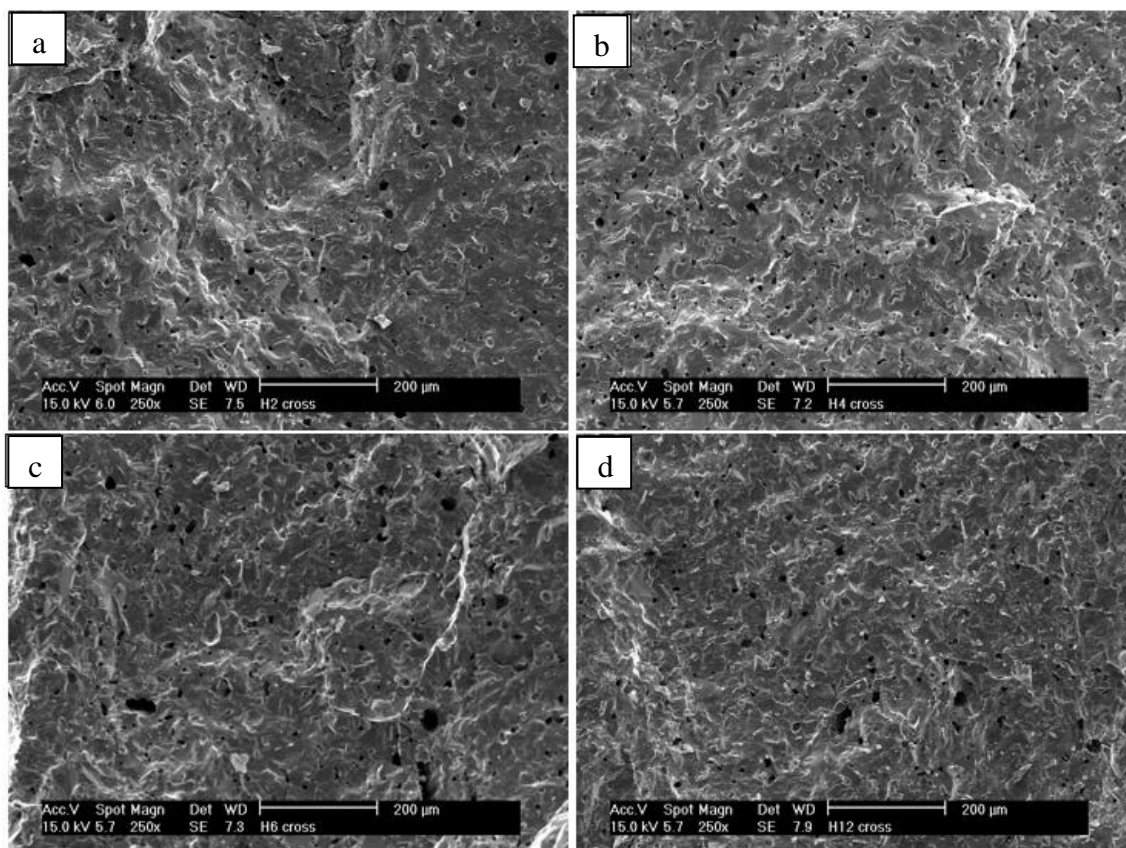


Fig. 19. Sección transversal vista mediante SE a 250 aumentos, con contenido en harina de: a) 2%, b) 4%, c) 6%, d) 12%

Al igual que en superficie, en sección transversal se observan poros distribuidos uniformemente en todas las muestras. El tamaño de poro es menor para el caso de 4% de harina y 12% de harina. Parece que a medida que aumenta el porcentaje de harina añadido aumentan los poros en sección transversal -porosidad cerrada-, siendo la muestra de 6% de harina la que mayor porosidad cerrada tiene (**Fig. 16**).

4.4.1.3. Superficie a 2000 aumentos con harina

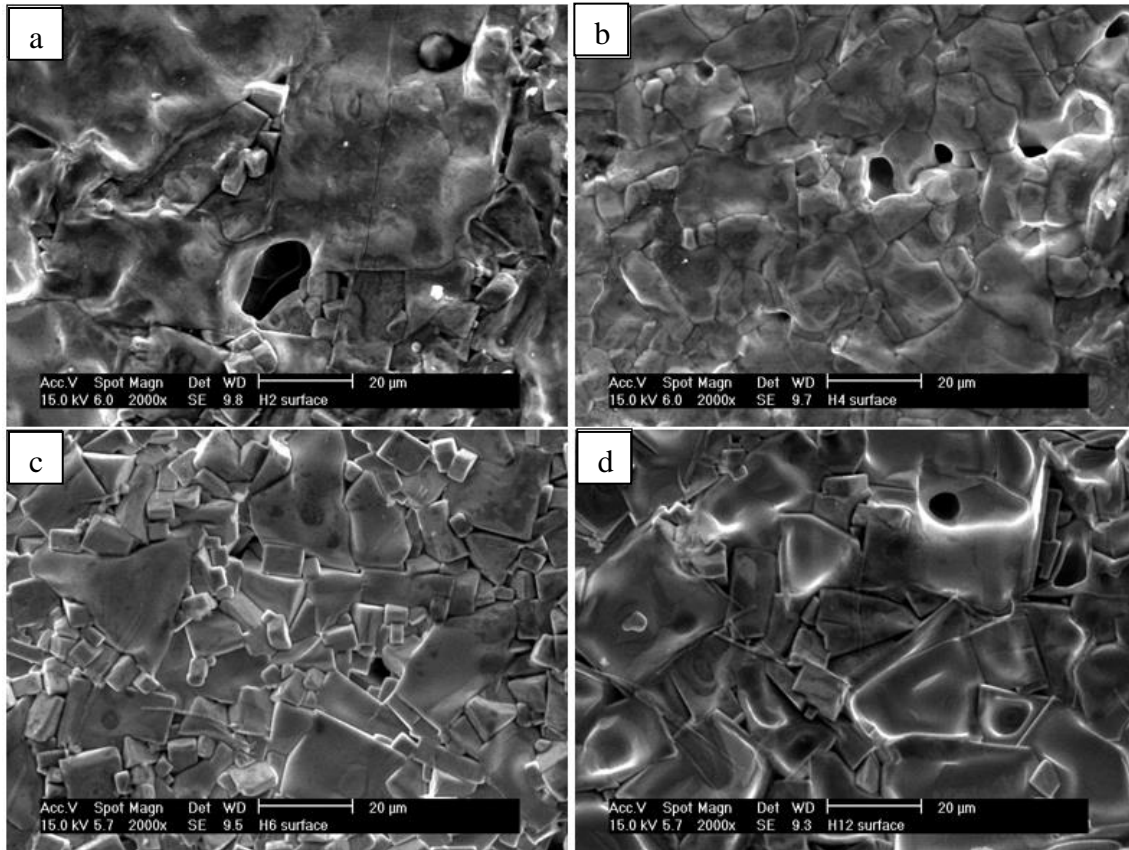


Fig. 20. Superficie vista mediante SE a 2000 aumentos, con contenido en harina de:
a) 2%, b) 4%, c) 6%, d) 12%

Las imágenes tomadas mediante electrones secundarios a 2000 aumentos muestran diferencias claras entre las muestras sinterizadas a 1050°C debidas a dos factores, siendo estos la cantidad de agente formador de poros y la presión de compactación.

En la muestra de 2% de harina se observa una morfología de granos alternos, grandes y pequeños, con poros cerrados grandes, a diferencia de la muestra sin formador de poro, en la no se aprecia porosidad. Se puede observar, además, una microfisura que cruza la imagen desde la parte superior hasta la inferior.

Para el caso de la muestra de 4% de harina, se observan granos en contacto completo casi en la totalidad de la micrografía. Por el contrario, en la muestra del 6% de harina, la morfología es completamente distinta. Los granos poseen caras planas con aristas marcadas y bien definidas. La porosidad apreciable en ambas muestras no es representativa debido al pequeño área de la muestra, pero el tamaño de poro y su morfología son similares.

Por último, en la muestra de 12% de harina se observa una morfología a medio camino entre las muestras de 4% de harina y 6% de harina, con granos de caras planas paralelas más grandes que los observados en la muestra de 6% de harina. El tamaño de poro es igual a los dos casos anteriores.

4.4.1.4. Sección transversal a 2000 aumentos con harina

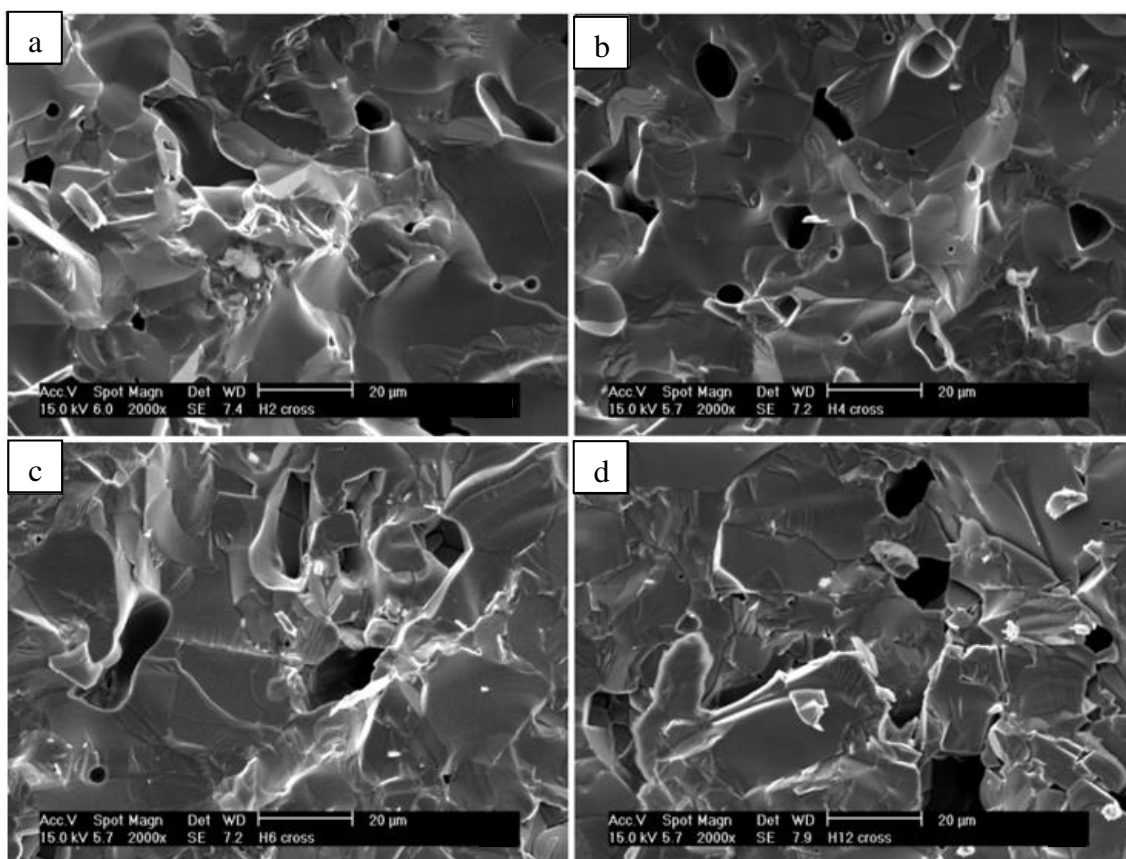


Fig. 21. Sección transversal vista mediante SE a 2000 aumentos, con contenido en harina de: a) 2%, b) 4%, c) 6%, d) 12%

En la muestra sin formador de poro apenas se aprecian poros. Puede observarse que en las siguientes muestras los poros aparecen gradualmente con el porcentaje de harina añadida.

El tamaño de poro en la muestra con un 2% de harina añadida es, en general, más pequeño que en el resto de las muestras. Se puede ver que los poros más pequeños y uniformes corresponden a porosidad cerrada, mientras que los más irregulares y aparentemente profundos corresponden con pequeños túneles que, situándose lo suficientemente cerca de la superficie, pueden corresponderse con poros abiertos.

En la muestra de 4% de harina se observan poros de tamaño más regular, distribuidos, igual que en el caso anterior, uniformemente. Tanto en esta muestra como en las dos siguientes, se observan zonas estriadas debidas a microfusiones locales durante el proceso de sinterización o a presiones de compactación excesivas (cercasas a 0,5-0,6 MPa). En la muestra de 6% de harina el tamaño de poro es muy irregular, observándose desde poros cilíndricos muy pequeños hasta túneles amplios.

Por último, en la muestra de 12% de harina, la porosidad más profunda se hace más evidente, producto de una mayor cantidad de harina. También son más evidentes las microfusiones locales en la micrografía.

4.4.1.5. Superficie a 250 aumentos con grafito

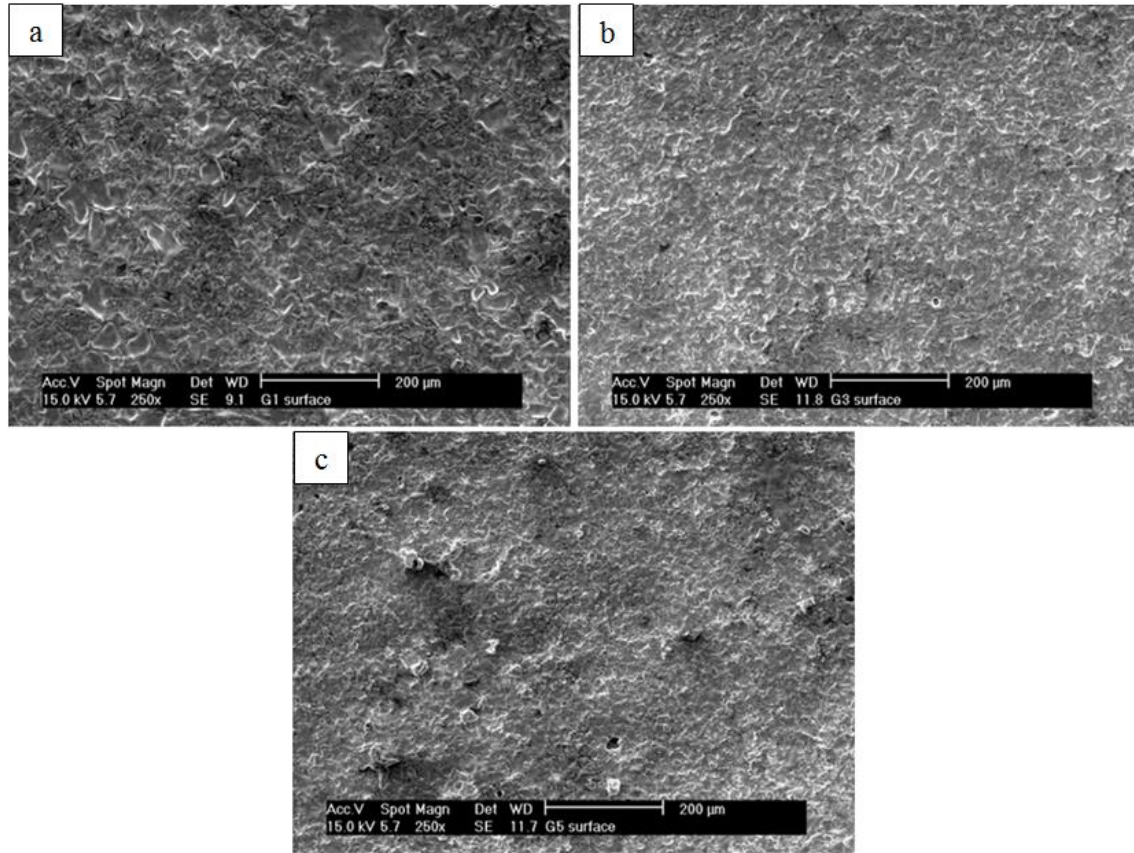


Fig. 22. Superficie vista mediante SE a 250 aumentos, con contenido en grafito de:
a) 1%, b) 3%, c) 5%

En la superficie apenas se observan poros, lo cual es debido al pequeño tamaño de partícula del grafito, siendo porosidad cerrada casi la totalidad de la porosidad generada. Esto puede verse en el poco cambio de densidad observable en la **Fig. 14**.

En la superficie de las muestras a las que se ha añadido un 3% y un 5% de grafito, se presentan poros en superficie incluso en menor medida que para el caso de 1% de grafito. Esto es debido a que el poro que forma el grafito es tan pequeño que la posible porosidad abierta queda ocluida casi en su totalidad durante el proceso de sinterización. Los poros que quedan tras el sinterizado como porosidad abierta y pueden ser vistos en superficie corresponden a poros generados bien por pequeños cúmulos de grafito o por partículas de grafito mayores.

4.4.1.6. Sección transversal a 250 aumentos con grafito

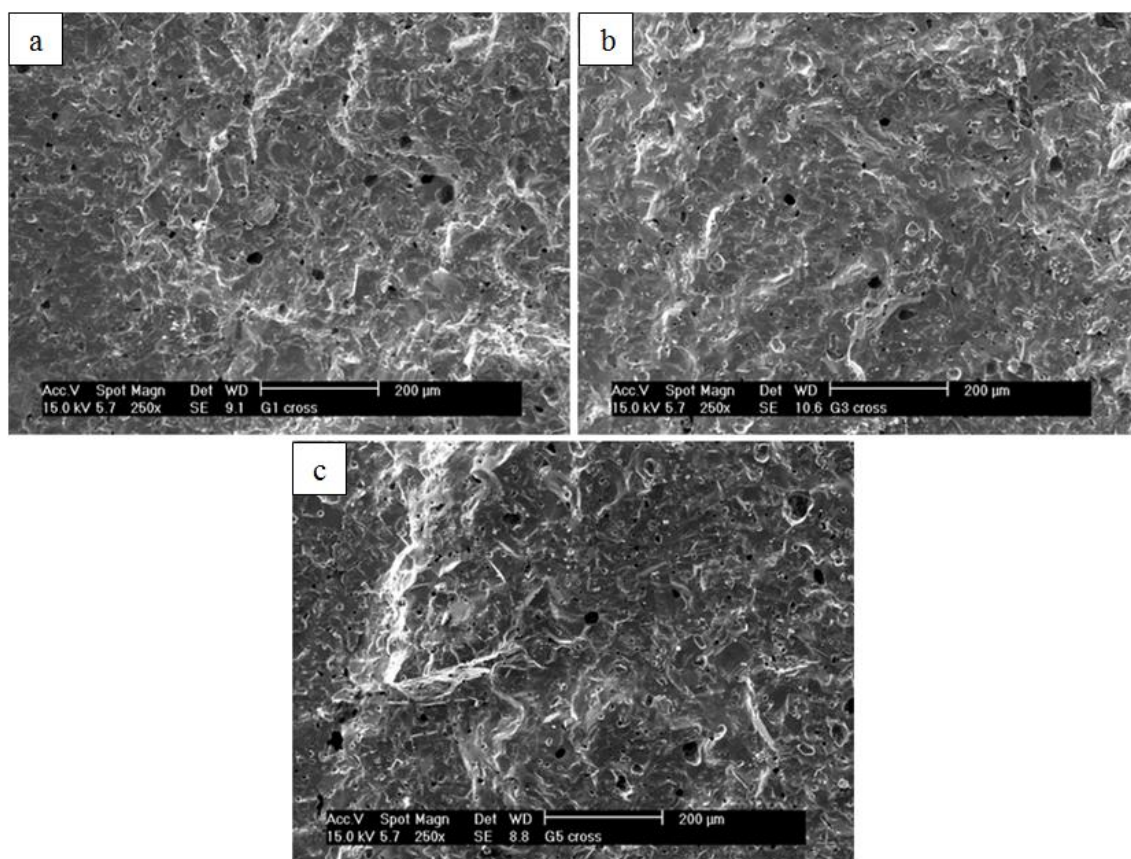


Fig. 23. Sección transversal vista mediante SE a 250 aumentos, con contenido en grafito de:
a) 1%. b) 3%. c) 5%

En la sección transversal se observa que la porosidad en las muestras es fundamentalmente porosidad cerrada. En la muestra de 1% de grafito, pueden observarse poros distribuidos uniformemente de tamaño menor que en el caso de la harina.

La morfología de la sección transversal de las muestras con 3% de grafito muestra un tamaño de poro muy similar al caso de 1% de grafito, con poros cerrados de tamaño pequeño.

En la muestra de 5% de grafito puede encontrarse una distribución uniforme de porosidad y una cantidad de poro similar en cuanto a tamaño a las muestras que incorporan grafito como agente formador de poros.

Hay muy pocos cambios en las muestras con la variación del contenido en harina, de acuerdo con los datos de densidad, conforme a lo visto en la **Fig. 14**.

4.4.1.7. Superficie a 2000 aumentos con grafito

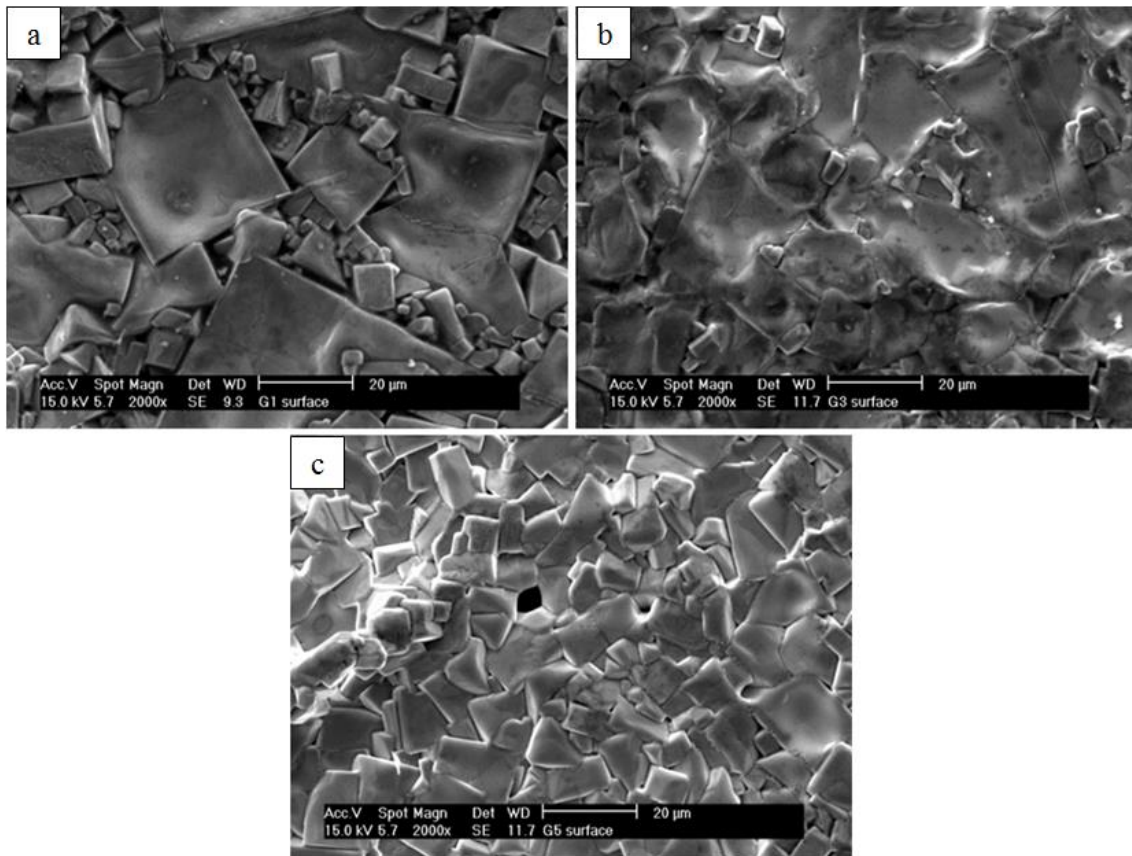


Fig. 24. Superficie vista mediante SE a 2000 aumentos, con contenido en grafito de:
a) 1%. b) 3%. c) 5%

Para el caso de 1% de grafito, la morfología de la muestra en superficie observada a 2000 aumentos muestra granos de caras planas, con tamaños de grano muy variables, muy similar al caso de 6% de harina (ver **Fig. 20**).

En la muestra que incluye un 3% de grafito, la morfología observada a 2000 aumentos es radicalmente diferente de la observada en el caso de la adición de un 1% de grafito, aunque se observan pequeños granos de caras planas, siendo la muestra similar a la observada para la adición de un 2% de harina en peso, en la **Fig. 20**.

Por último, para la muestra que incluye un 5% de grafito, en la superficie los tamaños de grano son muy variables, estando estos en un punto intermedio entre las micrografías de 1% y de 3% de grafito, observándose granos de tamaños mucho más regular que en el caso de 1% de grafito añadido.

Según lo visto en la **Fig. 20**, parece que el grafito impide el crecimiento de grano.

4.4.1.8. Sección transversal a 2000 aumentos con grafito

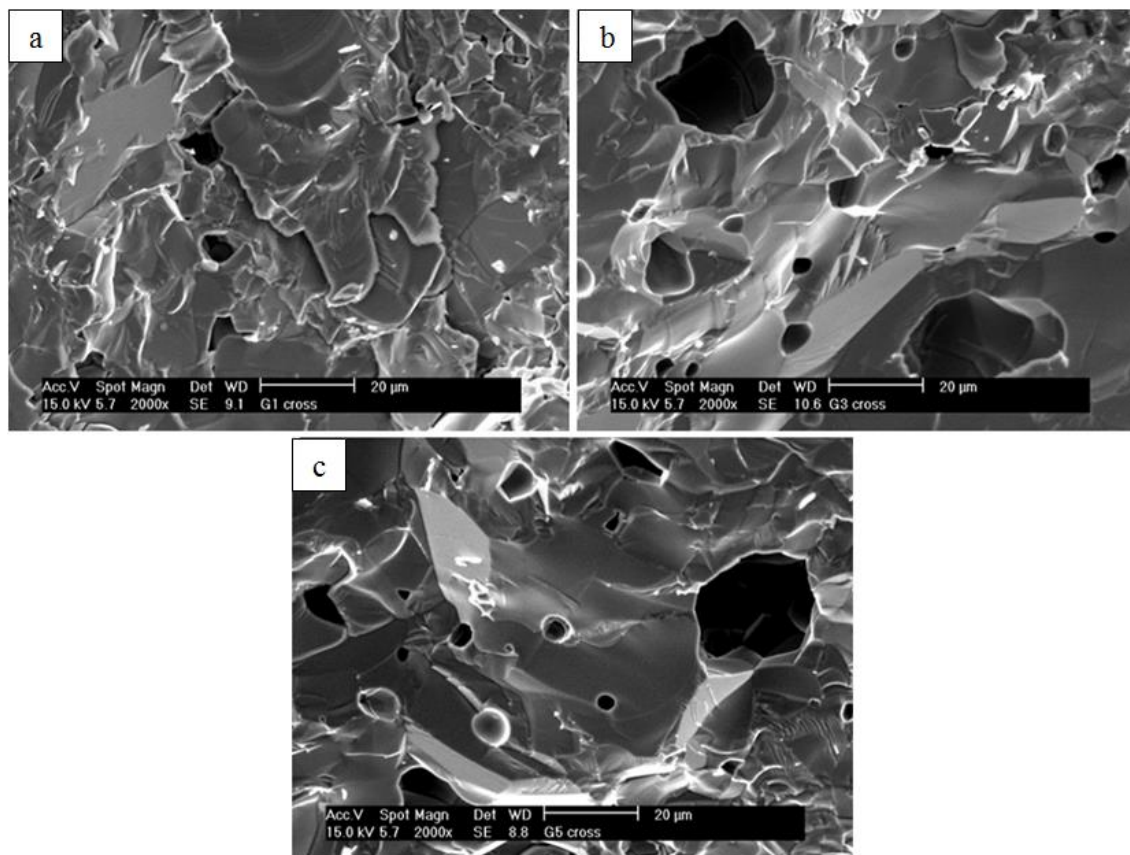


Fig. 25. Sección transversal vista mediante SE a 2000 aumentos, con contenido en grafito de: a) 1%. b) 3%. c) 5%

Con un 1% de grafito añadido, el tamaño de poro es menor que para los casos de 3% y 5% de grafito, en los que las micrografías son muy similares, con dos tipos de poro claramente diferenciados: poros cerrados de diámetro menor de 8 µm y túneles que pueden llevar a porosidad abierta si conectan con superficie, de diámetro claramente mayor. Los resultados de densidad confirman que las muestras de 3% y 5% de grafito apenas tienen porosidad abierta en comparación con la muestra de 1% de grafito.

4.5. Microdureza

El ensayo de microdureza se llevó a cabo sobre la superficie externa de la muestra sin agente formador de poros sinterizada a 1050°C y todas las muestras que incorporan harina y grafito como agente formador de poros.

Para cada muestra, se realizaron 8 ensayos de microdureza. En la **Tabla 12** se muestran las cargas aplicadas, los aumentos con que se han realizado las medidas en el microdurómetro, mientras que el valor medio y la desviación típica de los resultados de dureza están expresados en la **Fig. 26** para el caso de la harina y en la **Fig. 27** para el caso del grafito.

Tabla 12. Condiciones de medida en el ensayo de microdureza

Muestra (con % de formador de poro)	Carga aplicada (gf)	Nº de aumentos	Dureza media (HV)	Desviación estándar
Sin poro	0	500	794	42
Harina	2	500	720	44
	4	500	664	58
	6	500	573	29
	12	500	615	51
Grafito	1	1000	721	27
	3	1000	637	30
	5	1000	597	35

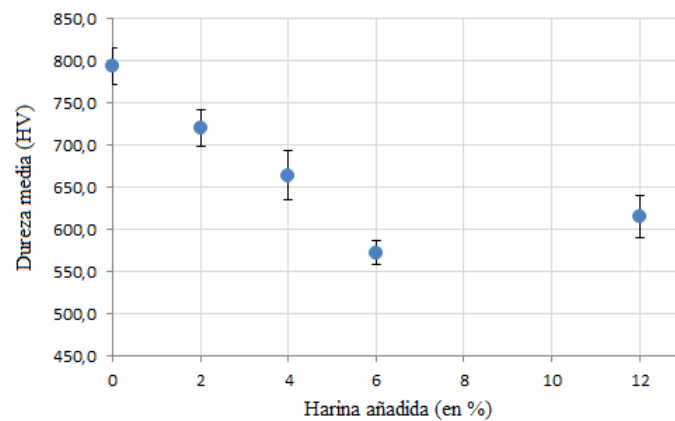


Fig. 26. Dureza media en función de la cantidad de harina añadida

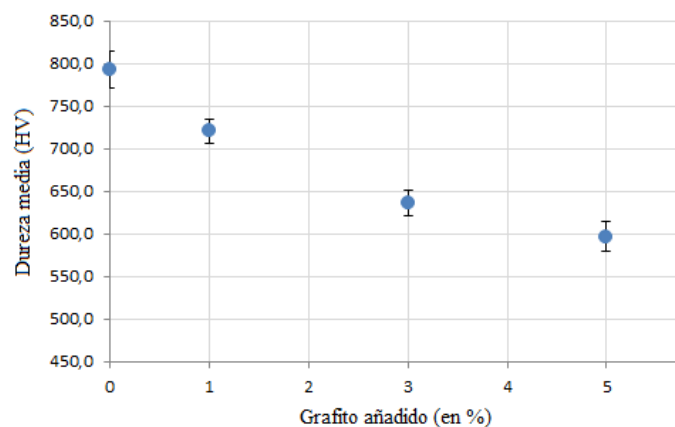


Fig. 27. Dureza media en función de la cantidad de grafito añadido

Se puede observar que la dureza sigue la tendencia esperada, siendo tanto menor cuanto más poro contiene la muestra. En el caso de la muestra con 12% de harina, la densidad

crece más con el sinterizado que en el caso de la muestra con 6% de harina (ver **Tabla 4** y **Tabla 5**), lo cual puede justificar que la dureza medida sea mayor con 12% de harina que con 6%. Hay que tener en cuenta igualmente la desviación típica, que demuestra que el error cometido en las muestras es relativamente grande, debido por un lado a la dificultad para identificar las indentaciones y por otro a la presencia de poros pequeños, que dan lugar a variaciones notables en la dureza dependiendo del punto en que esté medida. A pesar de que el error es grande, la tendencia parece clara.

4.6. Oxidación electroquímica

4.6.1. Parámetros electroquímicos. Determinación del potencial de oxidación

De forma previa, el material se caracteriza mediante ciclovoltamperometría, obteniéndose unas curvas que relacionan la densidad de corriente eléctrica con la diferencia de potencial aplicada. Para obtenerlas, se parte de un potencial bajo, de forma que la densidad de corriente eléctrica es muy baja, y se realiza un barrido ascendente en voltaje hasta que el material se oxida por completo (los estados de oxidación de los cationes aumentan hasta su máximo permitido). A partir de ese momento, se vuelve a reducir la diferencia de potencial, siempre a velocidad de barrido constante, hasta el potencial de partida, reduciendo así los estados de oxidación de los cationes presentes en el material [29]. La curva obtenida tiene una cierta histéresis y puede ser interpretada atendiendo a los picos de oxidación durante la curva de incremento de potencial; tras el último pico se puede considerar que todo el material se está oxidando [14]. Atendiendo a la **Fig. 28**, es posible determinar la diferencia de potencial que debe aplicarse al material para el proceso de oxidación electroquímica, localizando la meseta que sigue al último pico de oxidación y tomando un valor ligeramente superior a este para garantizar la oxidación. El valor tomado para diferencia de potencial es de 600 mV.

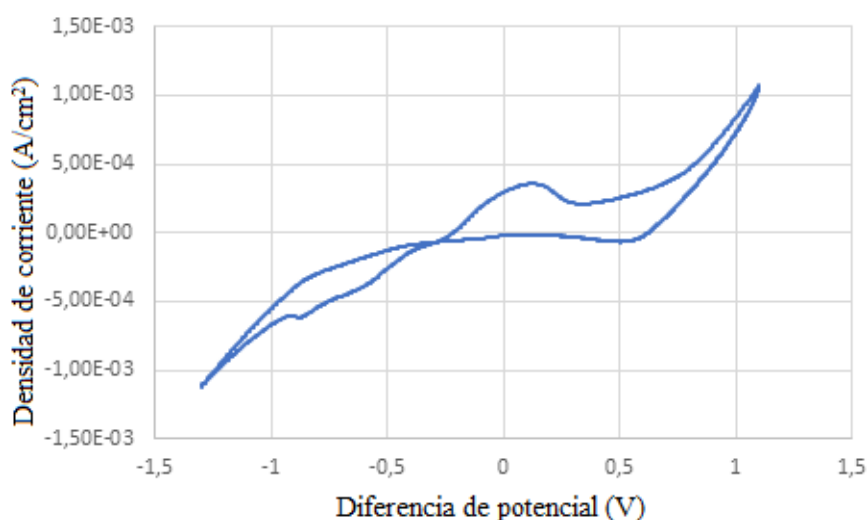
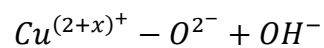
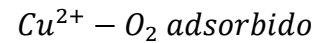


Fig. 28. Gráfica de ciclovoltamperometría obtenida para el material precursor

Una vez establecidos los parámetros necesarios para llevar a cabo la oxidación electroquímica, falta esbozar las reacciones que se llevan a cabo en la celda electroquímica. En el electrodo auxiliar, que actúa como cátodo y está compuesto por platino, los aniones OH^- generados reaccionan liberando hidrógeno gas. En el electrodo de trabajo, en el que tiene lugar la reducción y compuesto por el material superconductor que se quiera oxidar, los aniones OH^- generados reaccionan liberando oxígeno gas. Estas pequeñas burbujas de O_2 se depositan en la interfase material-electrolito, siendo adsorbidas por la superficie del material, haciendo transitar parcialmente al cobre en dicha interfase del estado Cu^{2+} al estado Cu^{3+} . En la práctica, a nivel macroscópico, la reacción es similar a lo siguiente:



4.6.2. Microscopía electrónica de barrido

4.6.2.1. Grafito 1% y 5%

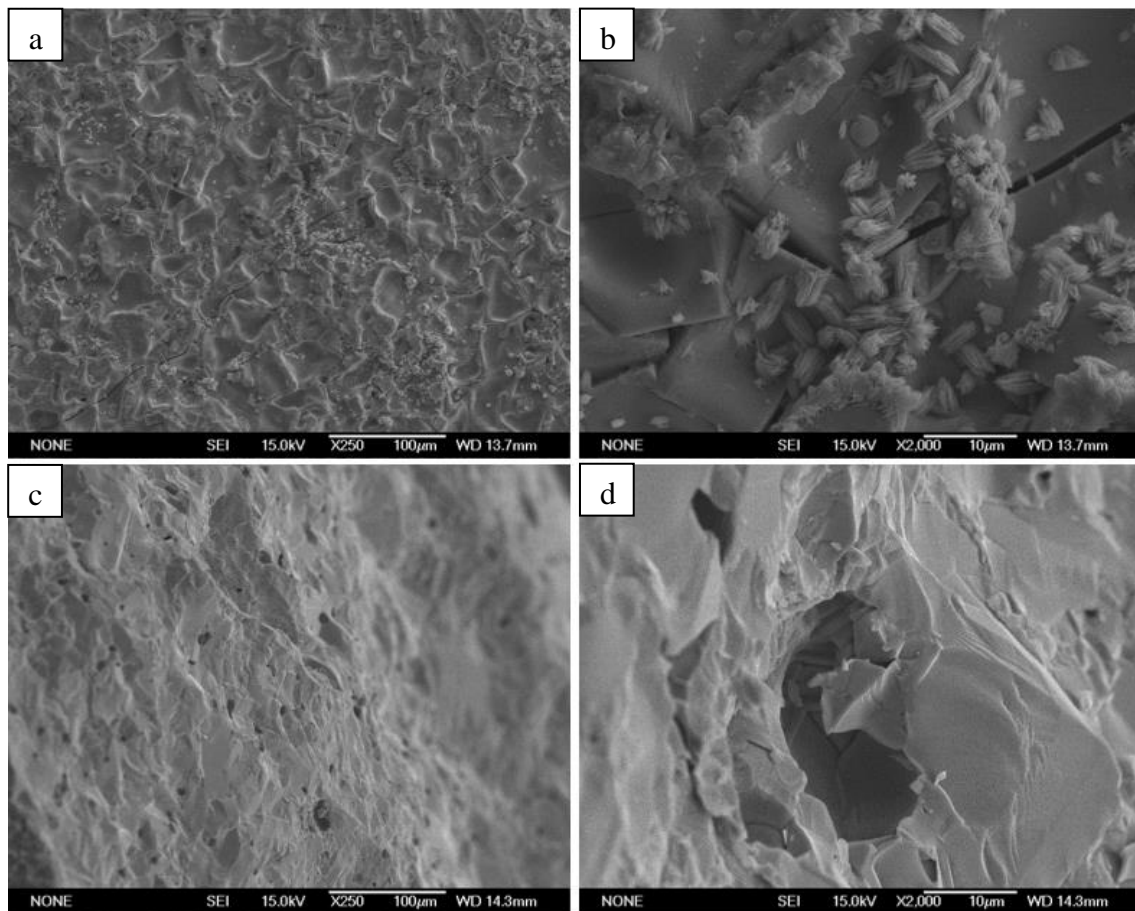


Fig. 29. Micrografías (SE) tras electroquímica para 1% de grafito de: a) superficie x250, b) superficie x2000, c) sección transversal x250, d) sección transversal x2000

Con una cantidad de grafito añadido del 1%, en la **Fig. 29** se observan grietas en superficie y carbonato de estroncio depositado en forma de agujas, mientras que la sección transversal permanece limpia, debido a que el electrolito no ha penetrado en la muestra.

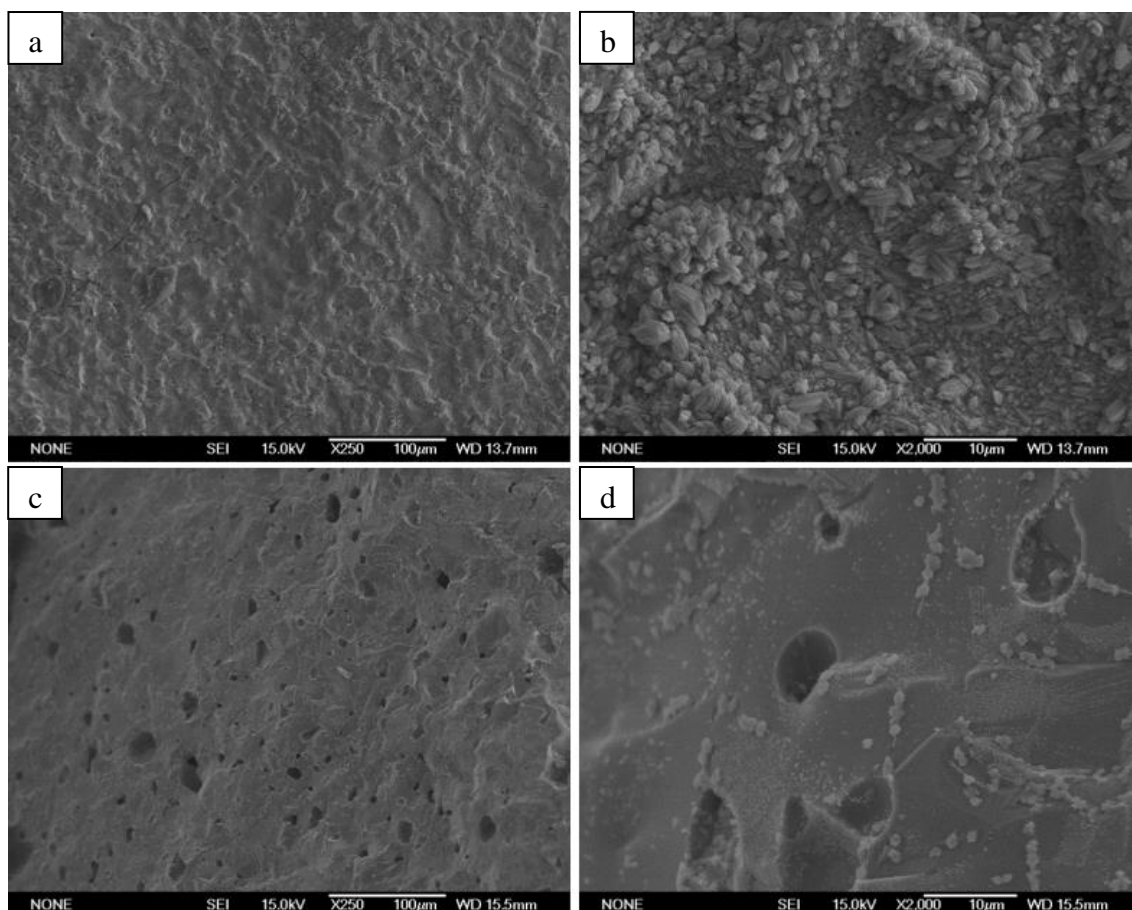


Fig. 30. Micrografías (SE) tras electroquímica para 5% de grafito de: a) superficie x250, b) superficie x2000, c) sección transversal x250, d) sección transversal x2000

En la **Fig. 30**, al igual que en el caso anterior, con un 5% de grafito añadido se observan grietas y mayor número de agujas de carbonato de estroncio proveniente, probablemente, de restos del grafito empleado como agente formador de poro. Puede darse una posible oclusión de poros en superficie.

De acuerdo con los valores de porosidad obtenidos para estas muestras con grafito, sólo la muestra con un 1% de grafito podría competir con las muestras de harina. Sin embargo, incluso para un porcentaje tan bajo de agente formador de poros se observa la deposición de especies carbonatadas (SrCO_3) en superficie, además de fractura del material.

4.6.2.2. Harina 4% y 12%

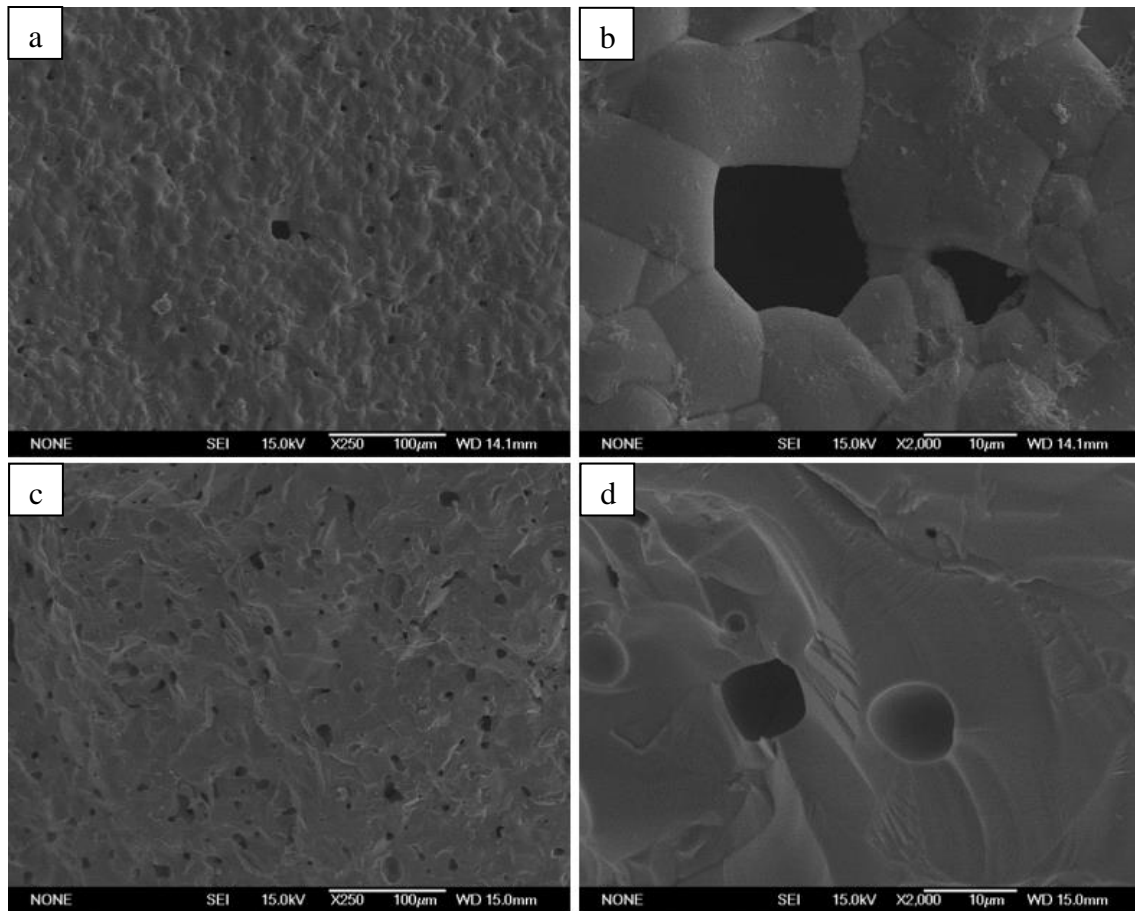


Fig. 31. Micrografías (SE) tras electroquímica para 4% de harina de: a) superficie x250, b) superficie x2000, c) sección transversal x250, d) sección transversal x2000

No se observan grietas en superficie ni en sección transversal, pero sí porosidad abierta. Se pueden ver ligerísimos restos de especies de potasio debidos al contacto con el electrolito, pero los poros no están ocluidos. Las micrografías de la **Fig. 31** indican que la adición de un 4% de harina conduce a una estructura óptima.

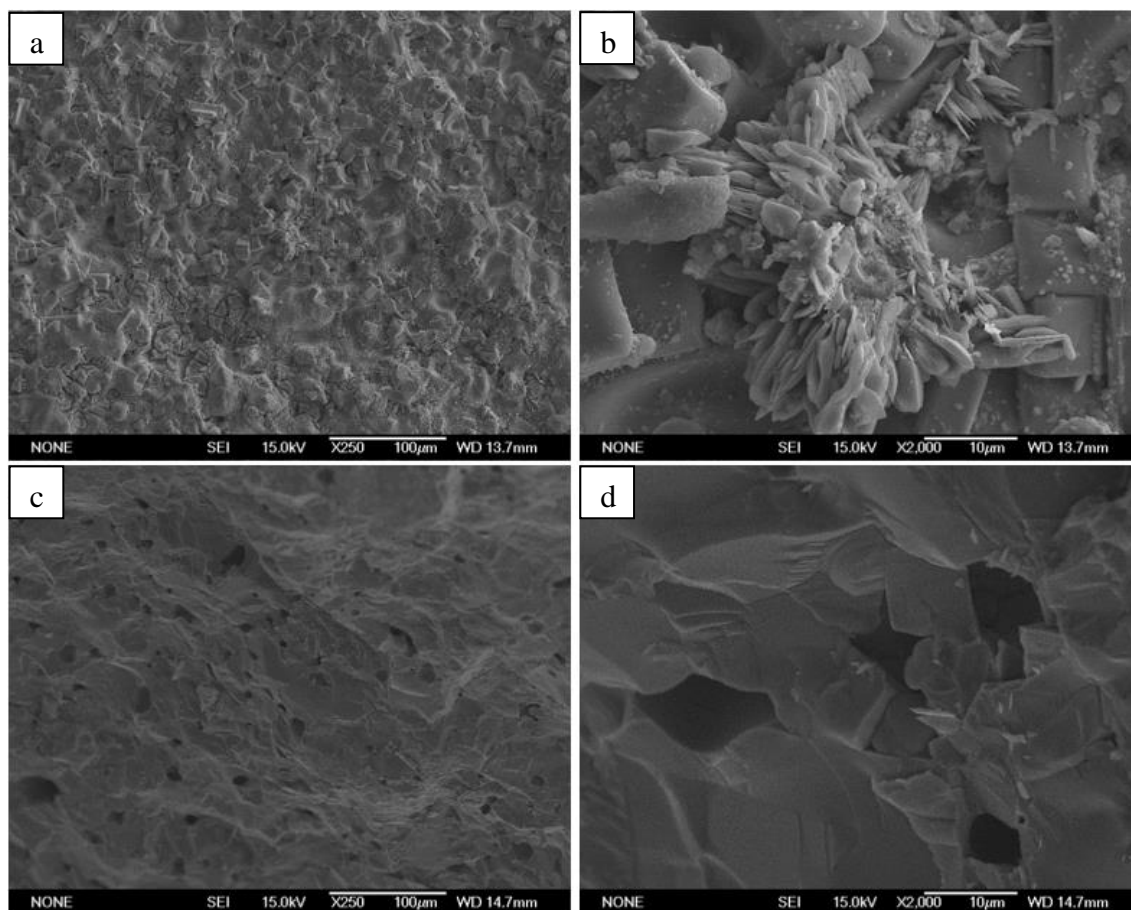


Fig. 32. Micrografías (SE) tras electroquímica para 12% de harina de: a) superficie x250, b) superficie x2000, c) sección transversal x250, d) sección transversal x2000

En la **Fig. 32** se observan pequeñas grietas en superficie y apenas porosidad abierta. Se pueden ver ligeros restos de especies de potasio debidos al contacto con el electrolito en la superficie, con posibilidad de poros ocluidos por agujas de carbonato de estroncio.

Se hace patente la mejor prestación de la harina como agente formador de poros en este material respecto del grafito. Los valores de porosidad total/abierta para las muestras de harina hacen difícil elegir entre un 4% y un 12% de harina añadida, y la microestructura es muy similar para ambas muestras antes de la oxidación. Atendiendo a las propiedades mecánicas, se debería escoger la muestra de 4% de harina, de acuerdo con los valores obtenidos de microdureza. La microestructura observada tras la oxidación electroquímica confirma esta elección, pues para un 12% de harina comienza a observarse deposición de especies colaterales de potasio y, por tanto, una mayor oclusión de poros en superficie. Luego, la muestra que incluye un 4% de harina parece óptima en cuanto a microestructura, grado de porosidad total/abierta, microdureza y estabilidad electroquímica.

Queda entonces verificar el grado de oxidación a través de las medidas magnéticas tras el tratamiento electroquímico.

4.6.3. Comportamiento magnético

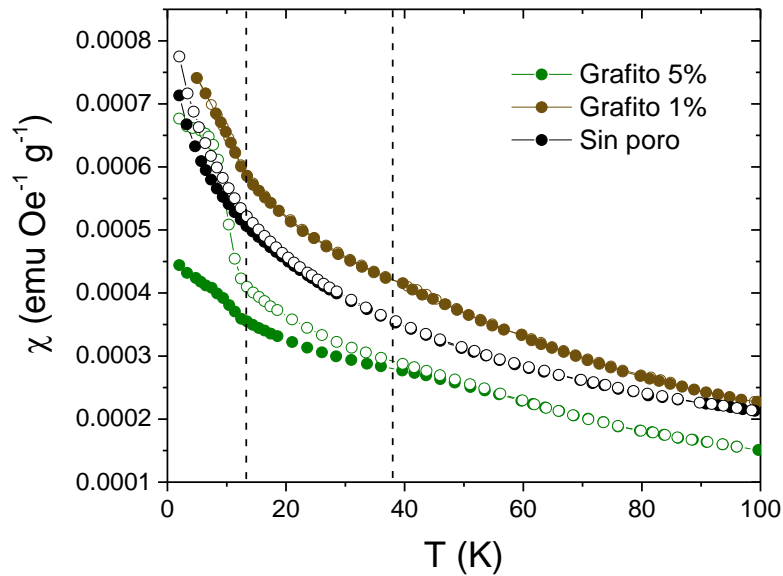


Fig. 33. Susceptibilidad magnética en función de la temperatura bajo un campo de 20 Oe para la muestra sin poro y las que contienen 1% y 5% de grafito

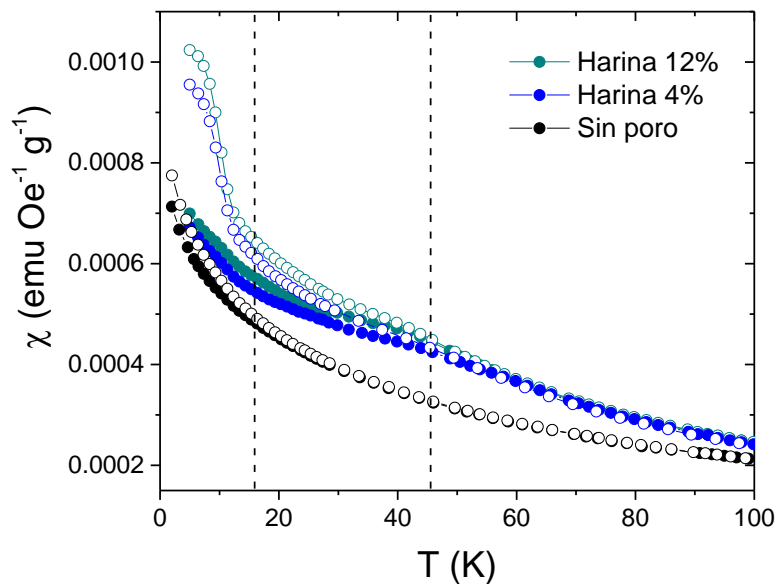


Fig. 34. Susceptibilidad magnética en función de la temperatura bajo un campo de 20 Oe para la muestra sin poro y las que contienen 4% y 12% de harina

Las curvas con círculos rellenos corresponden a un enfriamiento sin campo aplicado (curva ZFC –zero field cooling-), mientras que las curvas con círculos vacíos corresponden a un enfriamiento con campo aplicado (curva FC –field cooling-).

La curva negra corresponde a la muestra sin poro, en la que se observa un comportamiento paramagnético, con una ligera irreversibilidad entre los dos modos de medida a $T=15$ K.

En el caso de las muestras con grafito, en la **Fig. 33**, esta irreversibilidad se acentúa con la oxidación y en el caso de un 5% de grafito aparece otra irreversibilidad a $T_c=45$ K.

En el caso de la harina, en la **Fig. 34**, las muestras con un 4% y 12% de agente formador de poros presenta un comportamiento magnético muy similar, mostrando la misma irreversibilidad a $T_c=45$ K, como resultado de la oxidación electroquímica.

Por lo tanto, la caracterización magnética apoya la idoneidad de la muestra que contiene un 4% de harina desde el punto de vista del procesado del material. No obstante, como en ninguno de los casos se observa diamagnetismo, será necesario optimizar el proceso electroquímico (tiempo, potencial) para la inducción de superconductividad por vía electroquímica en estos materiales.

5. PLANIFICACIÓN Y PRESUPUESTO

5.1. Planificación del proyecto. Diagrama de Gantt asociado

El diagrama de Gantt de la **Fig. 35** muestra la planificación de las principales tareas desarrolladas.

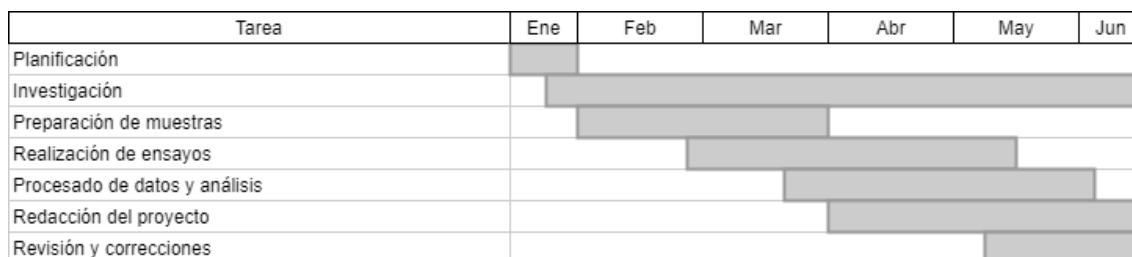


Fig. 35. Diagrama de Gantt

5.2. Presupuesto del proyecto

Los costes asociados al proyecto se dividen por etapas. La primera consta de las fases de planificación y preparación de las muestras, la segunda comprende la realización de ensayos y la tercera engloba el procesado y análisis de los datos recogidos tras la realización de los ensayos, la redacción del proyecto y la revisión y corrección del proyecto.

Para la asignación de costes a las tareas, se tiene en cuenta el coste horario de personal expresado en la **Tabla 13**, además de los costes derivados de la utilización de equipos o del coste estipulado para la realización de un ensayo.

Tabla 13. Coste horario del personal involucrado en el proyecto

Puesto	Coste horario
Director de proyecto	38,30 €/h
Técnico de laboratorio	19,58 €/h
Ingeniero junior	12,24 €/h

Para la imputación de costes de los ensayos, se han tenido en cuenta valores orientativos dados por centros dependientes del CSIC, a los que se ha sumado el coste ponderado en tiempo del técnico necesario para la realización del ensayo o los costes asociados a un ingeniero junior o al director del proyecto, en caso de que estos hayan participado en los ensayos.

En tareas como la planificación o la revisión y corrección del proyecto, donde han participado varias personas, su participación se pondera de forma que el coste unitario representa la suma de las fracciones de las partes empleadas.

El tiempo total estimado empleado en el proyecto es de, aproximadamente, 440 horas, lo que supera en gran medida los 12 ECTS correspondientes al Trabajo de Fin de Grado.

Tabla 14. Presupuesto estimado del proyecto

CONCEPTO	Unidad de medida	Cantidad	Coste unitario (€)	COSTE TOTAL
Planificación y elaboración de muestras				
Planificación	h	4	18,76	225,06
Mezcla y molienda del material	unidad	31	6,12	189,72
Prensado en frío y medidas	unidad	31	6,02	186,62
Sinterización en mufla	ciclo (horas)	7 (68 horas)	35,00	245,00
Medidas y etiquetado	unidad	31	2,45	75,95
Subtotal				922,35
Ensayos realizados				
Microscopio electrónico de barrido	h	12	61,82	741,84
Difracción de rayos X	muestra	5	43,12	215,59
Análisis de rayos X por energía dispersada	muestra	10	13,92	139,16
Microdureza	h	5	51,82	259,10
Picnometría de helio	h	8	32,24	257,92
Densidad por Arquímedes	muestra	8	8,67	69,38
Oxidación electroquímica	muestra	8	55,54	444,32
Magnetismo	h	6	45,54	273,24
Subtotal				2400,55
Tratamiento de información y redacción del proyecto				
Procesado de datos y análisis	h	40	22,03	881,20
Equipo informático (incl. prog. Informáticos)	unidad	1	1305,80	1305,80
Redacción del proyecto e investigación	h	300	12,24	3672,00
Revisión y corrección del proyecto	h	36	25,20	907,06
Subtotal				6766,06
TOTAL				10088,96
IVA (21%)				2118,68
TOTAL (imp. incl.)				12207,64

El coste total presupuestado para este proyecto se muestra en la tabla

Tabla 14, y asciende a 12207,65 €, DOCE MIL DOSCIENTOS SIETE EUROS CON SESENTA Y CINCO CÉNTIMOS.

6. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos y su discusión, se realizan las siguientes conclusiones:

- La temperatura óptima de sinterización del material $\text{YSr}_2\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{2,5}\text{O}_7$ se sitúa en torno a 1050°C , por lo que esta ha sido la temperatura de sinterización elegida.
- La adición de harina a las muestras genera porosidad hasta un límite del 10% de porosidad en la muestra. En base a la porosidad total/abierta, la concentración óptima de harina está entre el 4% y el 12%, ya que la porosidad abierta es máxima en estas composiciones.
- La adición de grafito muestra un máximo en la relación porosidad total/abierta con un 1% de grafito añadido, por lo que esta parece ser la concentración óptima.
- El comportamiento mecánico frente a la cantidad de agente de formador de poros incorporado sigue, tanto para harina como para grafito, el comportamiento esperado. La dureza disminuye como consecuencia del aumento de la porosidad.
- Tras electroquímica, para las composiciones seleccionadas como óptimas, se descartan el 1% de grafito por formación de agujas de carbonatos de estroncio y el 12% de harina por deposición de especies de potasio. Por ello, el agente formador de poros óptimo es la harina y la cantidad óptima es del 4%.
- Ninguna muestra ha resultado ser superconductora. Probablemente se necesiten otros formadores de poro para favorecer la oxidación del material.

7. LÍNEAS FUTURAS

Como sugerencia para futuras investigaciones, se pueden realizar algunas de las siguientes variaciones.

Con respecto al procesado:

- Conviene repetir la muestra sin poro sinterizada a 1050°C, por ser su morfología muy diferente de las morfologías del resto de muestras sinterizadas a temperaturas cercanas.
- Una vez se determina que la harina es mejor agente formador de poros, asegurar que los resultados para un 6% de harina añadida no se deben a un error en el procesado y, adicionalmente, se puede estudiar algún rango más entre el 6% y el 12%, para definir mejor el comportamiento de la relación de densidades total/abierta.
- Mejorar el procesado en frío para no fracturar el material durante el prensado.

Con respecto a la electroquímica:

- Aplicar un potencial menor para evitar las grietas vistas en las micrografías tras oxidación electroquímica.
- Emplear un electrolito diferente para evitar la deposición de especies de potasio en las muestras.

ANEXO A

A continuación, se muestran los resultados del análisis de EDS realizado en la muestra sin formador de poros sinterizada a 1075°C.

Tabla 15. Análisis de EDS de la muestra sinterizada a 1075°C

1075						
Acquisition Time: 17:08:13, Date: 09-May-18						
kV: 17.00, Tilt:0.00, Take-off: 34.90, Tc: 40						
Detector Type: SUTW, Resolution: 140.82, Lsec: 31						
EDAX ZAF Quantification, Standardless, Element Normalized						
Element	Wt%	At%	K-Ratio	Z	A	F
O K	4,84	18,07	0,0142	1,2159	0,2408	1,0014
Sr L	22,64	15,44	0,1406	0,9318	0,6667	1,0000
Y L	10,43	7,01	0,0703	0,9394	0,7176	1,0000
Fe K	8,31	8,89	0,0918	1,0392	0,9807	1,0839
Cu K	53,79	50,59	0,5364	1,0086	0,9887	1,0000
Total	100.000	100.000				
Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B		
O K	17,44	4,65	4,83	3,75		
Cu L	50,10	5,45	2,66	9,19		
Sr L	157,67	6,67	1,46	23,65		
Y L	72,24	7,05	2,21	10,25		
Fe K	50,93	13,94	2,83	3,65		
Cu K	159,78	10,32	1,46	15,48		

BIBLIOGRAFÍA

- [1] H. Onnes, “Further experiments with Liquid Helium. D. On the change of Electrical Resistance of Pure Metals at very low Temperatures, etc. V. The Disappearance of the resistance of mercury”, *KNAW Proc.*, n.º September, pp. 113–115, 1911.
- [2] W. Meissner and R. Ochsenfeld, “Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit”, *Naturwissenschaften*, vol. 21, n.º 44, pp. 787–788, 1933.
- [3] V. L. Ginzburg, “On the theory of superconductivity”, *Nuovo Cim.*, vol. 2, n.º 6, pp. 1234–1250, 1955.
- [4] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, “Theory of superconductivity”, *Phys. Rev.*, vol. 108, n.º 5, pp. 1175–1204, 1957.
- [5] M. Á. Alario and J. L. Vicent, “Teoría fenomenológica de la superconductividad” in *Superconductividad*, 1st ed. Madrid: Eudema Universidad, 1991, 170-200.
- [6] B. D. Josephson, “Possible new effects in superconductive tunnelling”, *Phys. Lett.*, vol. 1, n.º 7, pp. 251–253, 1962.
- [7] J. R. Gavaler, “Superconductivity in Nb-Ge films above 22 K”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 23, n.º 8, pp. 480–482, 1973.
- [8] J. G. Bednorz and K. A. Müller, “Possible High Tc Superconductivity in the Ba — La — Cu — O System”, vol. 193, pp. 267–271, 1986.
- [9] M. Á. Alario and J. L. Vicent, “Superconductor de alta temperatura: Balacuo e Ybacuo” in *Superconductividad*, 1st ed. Madrid: Eudema Universidad, 1991, 170-200.
- [10] M. Einaga et al., “Unraveling the crystal structure of a - 70 ° Celsius superconductor , a world first”, *Nature Physics*, 12, pp. 835-838, 2016.
- [11] M. K. Wu et al., “Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Yb-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 58, n.º 9, pp. 908–910, 1987.
- [12] T. Den and T. Kobayashi, "Preparation and properties of $\text{YSr}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_y$ (M = Li, Al, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ga, Ge, Mo, W and Re)", *Physica C*, n.º 196, pp. 141–152, 1992.
- [13] T. Hirayama, M. Nakagawa, A. Sumiyama and Y. Oda, "Superconducting properties in $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ with excess oxygen". *Phys Rev B*. vol. 58, n.º 9, pp. 56–61, 1998.
- [14] J. C. Grenier et al., "A new superconductor obtained by electrochemical oxidation of La_2CuO_4 ", *Physica C*, n.º 173, pp. 139–144, 1991.

- [15] A. Salee and, S. T. Hussain, "Review the High Temperature Superconductor (HTSC) Cuprates-Properties and Applications". *Journal of Surfaces and Interfaces of Materials*, vol. 1, n.º 2, pp. 1–23, 2013.
- [16] A. Rahman, Z. Rahaman and N. Samsuddoha, "A Review on Cuprate Based Superconducting Materials Including Characteristics and Applications". *American Journal of Physics and Applications*, vol. 3, n.º 2, pp. 39-56, 2015.
- [17] M. Gochfeld, "Introductory remarks: Microelectronics, radiation, and superconductivity", *Environ. Health Perspect.*, vol. 86, n.º 1, pp. 285–289, 1990.
- [18] S. Cheatham and M. Scovell, "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Biochemistry", *Concepts Biochem.*, vol. 66, n.º 2, pp. 111–117, 1989.
- [19] P. A. Tipler, R. A. Llewellyn, *Modern Physics*, 5th ed., New York: W. H. Freeman and Company, 2008.
- [20] S. Y. Yang, M. J. Chiu, T. F. Chen, and H. E. Horng, "Detection of Plasma Biomarkers Using Immunomagnetic Reduction: A Promising Method for the Early Diagnosis of Alzheimer's Disease", *Neurol. Ther.*, vol. 6, n.º S1, pp. 37–56, 2017.
- [21] M. Á. Alario and J. L. Vicent, "Aplicaciones" in *Superconductividad*, 1st ed. Madrid: Eudema Universidad, 1991, 130-154.
- [22] American Superconductor, "Gridtec. Powerful solution for today's energy challenges." Website, 2013. [Último acceso: Junio-2018] http://www.amsc.com/gridtec/superconductor_cable_systems.html
- [23] S. Sanz et al., "Superconducting light generator for large offshore wind turbines", *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 507, n.º 3, pp. 5–9, 2014.
- [24] ThyssenKrupp, "MULTI. The world's first rope-free elevator." Website, 2018. [Último acceso: Junio-2018] <https://multi.thyssenkrupp-elevator.com/en/>
- [25] M. Jetter y S. Gerstenmeyer, "A next Generation Vertical Transportation System", *Council on Tall Buildings and Urban Habitat*, 2015.
- [26] H. J. L. Hcrman, "The Superconducting Magnet System for the ATLAS Detector at CERN", vol. 10, n.º I, pp. 841–846, 2000.
- [27] W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd ed. Hoboken (N. J.): John Wiley and Sons, 1976.
- [28] J. Rodríguez-Carvajal, "Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction", *Phys. B Condens. Matter*, vol. 192, pp. 55–69, 1993.
- [29] R. Holze, "Introduction – An Overview of Practical Electrochemistry", pp. 1–10, 2009.